

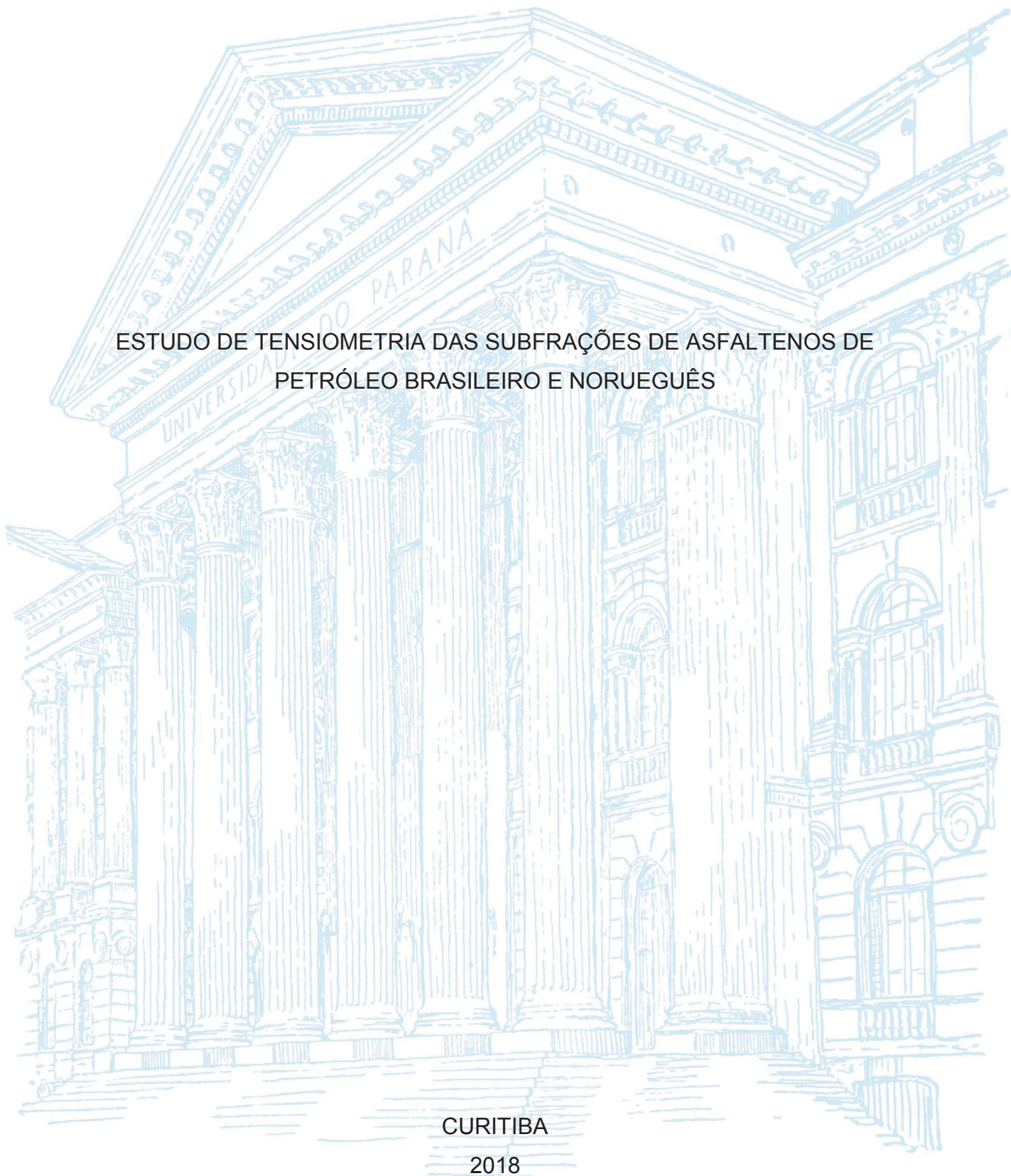
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MANUEL ALEJANDRO BLANCAS GILES

ESTUDO DE TENSIOMETRIA DAS SUBFRAÇÕES DE ASFALTENOS DE
PETRÓLEO BRASILEIRO E NORUEGUÊS

CURITIBA

2018



MANUEL ALEJANDRO BLANCAS GILES

ESTUDO DE TENSIOMETRIA DAS SUBFRAÇÕES DE ASFALTENOS DE
PETRÓLEO BRASILEIRO E NORUEGUÊS

Dissertação apresentada para o Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná – UFPR, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto.

Co-Orientadora: Prof.^a. Dr.^a Agnes de Paula Scheer.

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

G472e

Giles, Manuel Alejandro Blancas

Estudo de tensiometria das subfrações de asfaltenos de petróleo brasileiro e norueguês / Manuel Alejandro Blancas Giles. – Curitiba, 2018.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto. Coorientadora: Agnes de Paula Scheer.

1. Asfalto. 2. Petróleo. 3. Difusão. I. Universidade Federal do Paraná. II. Yamamoto, Carlos Itsuo. III. Scheer, Agnes de Paula. IV. Título.

CDD: 661.804

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MANUEL ALEJANDRO BLANCAS GILES** intitulada: **Estudo de tensiometria das subfrações de asfaltenos de petróleo brasileiro e norueguês**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.


A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Março de 2018.


CARLOS ITSUMI YAMAMOTO
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


AGNES DE PAULA SCHEER
Co-orientador - Avaliador Externo (UFPR)


ALEXANDRE FERREIRA SANTOS
Avaliador Interno (UFPR)


RILTON ALVES DE FREITAS
Avaliador Externo (UFPR)

DEDICATÓRIA

Para mis padres Maria Eloy y Publio.

*Papá: Hombre gentil, valiente y
determinado.*

Mamá: Mujer cariñosa y amante de la vida.

*Este sueño no sería realizado sin el apoyo y
amor de ustedes.*

AGRADECIMENTOS

Ao PPGEQ pela oportunidade brindada. Gratidão para cada uma das pessoas envolvidas nesse maravilhoso programa.

A minha co-orientadora Prof.^a Dr.^a Agnes de Paula Scheer, pela confiança, pelo conhecimento, pelos conselhos e apoio durante esse projeto.

A meu orientador Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto, pelo apoio e por me permitir usar as instalações do LCAUT.

Ao Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos, pelo apoio durante todo o mestrado.

Aos grandes amigos do PPGEQ, Beatriz, Bruna, Guilherme, Leandro, Lorena e Rubens, pela ótima convivência, pela ajuda, pelos momentos vividos.

Aos amigos do LCAUT, principalmente a Isadora e a Rubia, fundamentais no desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos amigos do EMULTEC, pela boa convivência e pelas contribuições nesse trabalho, especialmente às doutorandas Aline e a Danielle e à PhD Danielle Carpiné.

Aos grandes amigos da OEA, Elias, Fayver e Joel.

A OEA pela oportunidade de realizar o mestrado no Brasil.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao JIP – *Joint Industrial Program* pelo suporte financeiro.

Eterna gratidão ao Brasil, país maravilhoso.

RESUMO

Asfaltenos podem ser definidos como a fração de petróleo insolúvel em n-alcanos, como n-hexano e solúveis em solventes aromáticos, como tolueno. Uma das características mais importantes das moléculas de asfaltenos são suas propriedades interfaciais. Trata-se de moléculas anfifílicas com uma parte polar e uma parte não-polar. Consequentemente, os asfaltenos possuem superfície ativa, assim podem ser adsorvidos na interface líquido-líquido, esse é o princípio básico para a formação de emulsões estáveis de petróleo do tipo água/óleo, A/O, um fenômeno muitas vezes indesejado na indústria de petróleo. Por outro lado os asfaltenos são moléculas grandes e complexas, portanto para estudá-las detalhadamente é necessário subfracioná-las. O objetivo desse trabalho foi avaliar o comportamento interfacial de diferentes subfrações de asfaltenos, provenientes de petróleo brasileiro, PB, e petróleo norueguês, PN. Esse trabalho utilizou uma metodologia alternativa para fracionar asfaltenos em três subfrações diferentes, trata-se de um sistema em coluna de leito fixo tendo como fase sólida estacionária partículas de sílica. O rendimento médio do fracionamento das subfrações de ambos os petróleos foi de 53% para a F₁ (Não-adsorvida), 37% para a F₂ (Adsorvida) e 10% para a F₃ (Irreversivelmente adsorvida em sílica). Essas subfrações foram caracterizadas por tensiometria e foi avaliado seu comportamento na interface A/O em três diferentes concentrações de asfaltenos por medidas de tensão interfacial dinâmica (DIFT). Foi identificado que a F₃ de ambos os petróleos apresentou uma maior atividade interfacial com a solução salina (fase água). A partir desses dados experimentais, dois modelos de decaimento exponencial foram testados, para obter parâmetros cinéticos das subfrações de asfaltenos. Com base em tais parâmetros foi encontrado que a difusão inicial e o rearranjo molecular na interface favorecem a F₂ e F₃, sendo as subfrações mais polares. Posteriormente foram levantadas propriedades de adsorção dinâmica das subfrações na interface. As isotermas de Langmuir foram utilizadas com sucesso para descrever os dados de tensão interfacial de equilíbrio o que permitiu a determinação dos parâmetros de adsorção na interface. Obteve-se uma maior concentração de surfatante adsorvido para as subfrações mais polares F₂ (7×10^{-7} mol/m²) e F₃ (8×10^{-7} mol/m²), portanto a adsorção foi maior para as subfrações polares. Finalmente a cinética de adsorção das subfrações foi estudada e foram determinados os coeficientes de difusão por um método de aproximação de tempo curto, *short-time approximation*. Os baixos valores dos coeficientes (1×10^{-15} m/s² a 1×10^{-16} m/s²) evidenciaram uma nula contribuição da difusão no processo de adsorção na interface, provavelmente dominada por uma barreira de adsorção. As subfrações F₂ e F₃ possivelmente sejam as responsáveis pela estabilidade das emulsões tipo A/O.

Palavras – chaves: Asfaltenos. Subfrações. DIFT. Interface água-óleo. Difusão. Cinética de adsorção.

ABSTRACT

Asphaltenes can be defined as the petroleum fraction insoluble in n-alkanes (n-hexane) and soluble in aromatic solvents (toluene.) One of the most important characteristics of asphaltene molecules is their interfacial properties. These are amphiphilic molecules with a polar part and a non-polar part. Consequently, asphaltenes have an active surface, so they can be adsorbed at the liquid-liquid interface, this is the basic principle for the formation of stable water-in-oil emulsions, an undesired phenomenon in the petroleum industry. On the other hand asphaltenes are large and complex molecules, so to study them in detail it is necessary to subfraction them. The objective of this study was to evaluate the interfacial behavior of different subfractions of asphaltenes from Brazilian petroleum and Norwegian petroleum. This work used an alternative methodology to fractionate asphaltenes in three different subfractions, it is a fixed bed column system having as solid phase stationary silica particles. The average fraction yield of the subfractions of both oils was 53% for F₁ (Non-adsorbed), 37% for F₂ (Adsorbed) and 10% for F₃ (Irreversibly adsorbed onto silica). These subfractions were characterized by tensiometry and their behavior interfacial was evaluated in three different concentrations of asphaltenes by dynamic interfacial tension measurements (DIFT). It was identified that the F₃ of both oils had a higher interfacial activity with an aqueous solution (water phase). From these experimental data, two models of exponential decay were tested to obtain kinetic parameters of asphaltenes subfractions. Based on these parameters, it was found that the initial diffusion and molecular rearrangement at the interface favors F₂ and F₃, with the subfractions being more polar. Subsequently, the adsorption properties of subfractions at the interface were determined. The Langmuir isotherms were successfully used to describe equilibrium interfacial tension data which allowed the determination of the adsorption parameters at the interface. It was obtained a higher maximum concentration of adsorbed surfactant for the more polar subfractions F₂ (7×10^{-7} mol/m²) and F₃ (8×10^{-7} mol/m²), therefore the adsorption was higher for the polar subfractions. Finally the adsorption kinetics of the subfractions were studied and the diffusion coefficients were determined by a short-time approximation method. The low values of the coefficients (1×10^{-15} m/s² at 1×10^{-16} m/s²) evidenced a null diffusion contribution in the adsorption process at the interface, probably dominated by an adsorption barrier. Subfractions F₂ and F₃ are possibly responsible for the stability of water-in-oil emulsions.

Keywords: Asphaltenes. Subfractions. DIFT. Water-oil interface. Diffusion. Kinetics of adsorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	PROCEDIMENTO GERAL DE FRACIONAMENTO DO PETRÓLEO.....	6
FIGURA 2 –	HETEROÁTOMOS DOS ASFALTENOS LIGADOS AOS GRUPOS FUNCIONAIS SUBSTITUINTES TÍPICOS.....	8
FIGURA 3 –	MODELOS DAS ESTRUTURAS DE ASFALTENOS: A) MODELO CONTINENTAL. B) MODELO ARQUIPÉLAGO.....	9
FIGURA 4 –	MODELO YEN-MULLINS. ESTRUTURAS MOLECULARES E COLOIDAIS DOMINANTES PARA OS ASFALTENOS.....	9
FIGURA 5 –	EXEMPLO DE UMA IMAGEM DE ASFALTENO.....	10
FIGURA 6 –	ASFALTENOS PRECIPITADOS A PARTIR DE UM ÓLEO BRUTO USANDO, A) n-PENTANO E B) n-HEPTANO.....	11
FIGURA 7 –	CLASIFICAÇÃO SIMPLES DA CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS.....	15
FIGURA 8 –	DIAGRAMA DE FORÇAS ENVOLVIDO NA TENSÃO INTERFACIAL.....	17
FIGURA 9 –	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MÉTODO DO ANEL DU NOÜY.....	19
FIGURA 10 –	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MÉTODO DA PLACA DE WILHELMY.....	19
FIGURA 11 –	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE SURFATANTES EM EMULSÕES ÁGUA EM ÓLEO E ÓLEO EM ÁGUA.....	20
FIGURA 12 –	ETAPAS DO PROJETO DE PESQUISA.....	37
FIGURA 13 –	ESQUEMA DO PROCEDIMENTO PARA A OBTENÇÃO DOS ASFALTENOS.....	40
FIGURA 14 –	PROCEDIMENTO PARA A OBTENÇÃO DOS ASFALTENOS	40
FIGURA 15 –	ETAPAS DO FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS. 1) ETAPA DA OBTENÇÃO DA SUBFRAÇÃO NÃO-ADSORVIDA, F ₁ . 2) ETAPA DA OBTENÇÃO DA SUBFRAÇÃO ADSORVIDA, F ₂ . 3) ETAPA DA OBTENÇÃO DA SUBFRAÇÃO IRREVERSIVELMENTE ADSORVIDA, F ₃ ...	43

FIGURA 16 –	TENSIÔMETRO UTILIZADO NESSE TRABALHO.....	44
FIGURA 17 –	MEDIDAS DE DIFT PARA ASFALTENO NORUEGUÊS E SUAS SUBFRAÇÕES EM XILENO/SOLUÇÃO SALINA, EM TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM O MODELO 1, EQUAÇÃO 2.13.....	49
FIGURA 18 –	MEDIDAS DE DIFT PARA ASFALTENO NORUEGUÊS E SUAS SUBFRAÇÕES EM XILENO/SOLUÇÃO SALINA EM TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM O MODELO MONO-EXPONENCIAL, EQUAÇÃO 2.12.....	56
FIGURA 19 –	VARIAÇÃO DO TEMPO CARACTERÍSTICO τ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA ASFALTENO NORUEGUÊS E SUAS SUBFRAÇÕES DISSOLVIDOS EM XILENO PARA TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	58
FIGURA 20 –	20.a TENSÃO INTERFACIAL DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM A EQUAÇÃO EQUAÇÃO 2.8. 20.b ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ASFALTENO NORUEGUÊS E SUAS TRÊS SUBFRAÇÕES CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.7.....	60
FIGURA 21 –	DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.10.	65
FIGURA 22 –	COEFICIENTES DE DIFUSÃO PARA SOLUÇÕES DE ASFALTENOS DE PETRÓLEO NORUEGUÊS E SUAS SUBFRAÇÕES DISSOLVIDAS EM XILENO.....	67

FIGURA 23 –	MEDIDAS DE DIFT PARA ASFALTENO BRASILEIRO E SUAS SUBFRAÇÕES EM XILENO/SOLUÇÃO SALINA EM TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.13.....	70
FIGURA 24 –	MEDIDAS DE DIFT PARA ASFALTENO BRASILEIRO E SUAS SUBFRAÇÕES EM XILENO/SOLUÇÃO SALINA EM TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM O MODELO MONO-EXPONENCIAL, EQUAÇÃO 2.12.....	76
FIGURA 25 –	VARIAÇÃO DO TEMPO CARACTERÍSTICO τ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA ASFALTENO BRASILEIRO E SUAS SUBFRAÇÕES PARA TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	78
FIGURA 26 –	TENSÃO INTERFACIAL DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.8. 26.B ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ASFALTENO BRASILEIRO E SUAS TRÊS SUBFRAÇÕES CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.7.	80
FIGURA 27 –	DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.10.	84
FIGURA 28 –	COEFICIENTES DE DIFUSÃO PARA SOLUÇÕES DE ASFALTENOS DE PETRÓLEO BRASILEIRO E SUAS SUBFRAÇÕES DISSOLVIDAS EM XILENO.....	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ANÁLISE ELEMENTAR DO ÓLEO CRU TÍPICO, % EM MASSA.....	4
TABELA 2 – CARACTERÍSTICAS DOS PETRÓLEOS.....	38
TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS DE ÁREA SUPERFICIAL E DE POROS DO AEROSIL 200.....	39
TABELA 4 – RENDIMENTOS DA PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS COM n-HEXANO.....	45
TABELA 5 – BALANÇO MÁSSICO DAS SUBFRAÇÕES DE ASFALTENOS DO PB E O PN.....	46
TABELA 6 – DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA, M_w DAS SUBFRAÇÕES DE ASFALTENOS. ANÁLISE DETERMINADA POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	51
TABELA 7 – PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO BI-EXPONENCIAL.....	52
TABELA 8 – PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO MONO-EXPONENCIAL.....	57
TABELA 9 – CONSTANTES DE ADSORÇÃO DE EQUILÍBRIO E TAMANHOS DOS ASFALTENOS.....	62
TABELA 10 – COEFICIENTES DE DIFUSÃO PARA SOLUÇÕES DE ASFALTENOS EM XILENO USANDO A EQUAÇÃO DE WARD-TORDAI.....	67
TABELA 11 – DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA, M_w DAS SUBFRAÇÕES DE ASFALTENOS. ANÁLISE DETERMINADA POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	72
TABELA 12 – ANÁLISE ELEMENTAR DOS ASFALTENOS PRECIPITADOS COM n-HEXANO E SUAS SUBFRAÇÕES.	72
TABELA 13 – PARÂMETROS AJUSTADOS DAS SUBFRAÇÕES DE PB DO MODELO BI-EXPONENCIAL.....	73
TABELA 14 – PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO MONO-EXPONENCIAL.....	77

TABELA 15 – CONSTANTES DE ADSORÇÃO DE EQUILÍBRIO E TAMANHOS DOS ASFALTENOS.....	81
TABELA 16 – COEFICIENTES DE DIFUSÃO PARA SOLUÇÕES DE ASFALTENOS EM XILENO USANDO A EQUAÇÃO DE WARD-TORDAI.....	85

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – ATIVIDADES DO PROJETO PARA CADA MEMBRO DO PROJETO.....	2
QUADRO 2 – RESUMO DOS ESTUDOS DE AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS.....	22
QUADRO 3 – RESUMO DOS ESTUDOS DE ASFALTENOS UTILIZANDO MEDIDAS DE DIFT.....	26

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

- a – Constante de decaimento do modelo bi-exponencial [mN/m]
- API – *American Petroleum Institute*
- APPI – Fotoionização à Pressão Atmosférica (*Atmospheric Pressure Photoionization*)
- b – Parâmetro de decaência rápida do modelo bi-exponencial [s⁻¹]
- BET – Método Brunauer – Emmet – Teller
- c – Constante de decaimento do modelo bi-exponencial [mN/m]
- C5 – Asfaltenos precipitados com n-pentano
- C6 – Asfaltenos precipitados com n-hexano
- C7 – Asfaltenos precipitados com n-heptano
- C8 – Asfaltenos precipitados com n-octano
- C10 – Asfaltenos precipitados com n-decano
- CC – Concentração crítica [mg/L]
- CMC – Concentração Micelar Crítica [g/L]
- CNAC – Concentração Crítica de Nanoagregação [g/L]
- D – Coeficiente de difusão da molécula adsorvente [m²/s]
- d – Parâmetro de decaência lenta do modelo bi-exponencial [s⁻¹]
- DC – Condutividade de corrente contínua (*Direct Current*)
- DLS – Espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering*)
- DIFT – Tensão interfacial dinâmica (*Dynamic Interfacial Tension*) [mN/m]
- EMULTEC – Laboratório de emulsões
- F_1 – Subfração de asfaltenos não adsorvida
- F_2 – Subfração de asfaltenos adsorvida
- F_3 – Subfração de asfaltenos irreversivelmente adsorvida
- f – Fator de correção
- FT-ICR MS – Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier
- K_L – Constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir [m³/mol]
- LACAUT – Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
- M_w – Massa molecular média [Da]

NIR – Espectroscopia de Infravermelho próximo (*Near Infrared*)
NTNU – Norwegian University of Science and Technology
PB – Petróleo Brasileiro CENPES/Petrobrás
PB₁ – Asfalteno bruto de petróleo brasileiro
PN – Petróleo norueguês Statoil
PN₁ – Asfalteno bruto de petróleo norueguês
R – Constante universal dos gases [J/mol K]
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
RSA – Adsorção sequencial aleatória (*Random Sequential Adsorption*)
T – Temperatura absoluta [K]
UFPR – Universidade Federal do Paraná
UV – Espectroscopia na região do Ultravioleta
 β – Parâmetro cinético que caracteriza a taxa de difusão
 γ_0 – Tensão interfacial de uma interface livre de surfatante [mN/m]
 γ_{eq} – Tensão interfacial de equilíbrio [mN/m]
 Γ_i – Concentração interfacial das espécies adsorvidas [mol/m²]
 Γ_{mi} – Concentração máxima de surfatante adsorvido [mol/m²]
 γ – Tensão interfacial [mN/m]
 θ_i – Fração da superfície coberta
 τ – Tempo característico do modelo mono-exponencial [s]

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo geral	3
1.2 Objetivos específicos	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 Petróleo	4
2.1.1 Definição	4
2.1.2 Componentes do Petróleo	4
2.1.3 Densidade, ° API e Viscosidade do petróleo.....	5
2.1.4 Composição do petróleo	6
2.2 Asfaltenos	7
2.2.1 Definição dos Asfaltenos	7
2.2.2 Estrutura química dos Asfaltenos.....	7
2.2.3 Precipitação de Asfaltenos	11
2.2.4 Adsorção dos asfaltenos em sílica.....	12
2.2.5 Fracionamento dos Asfaltenos	13
2.2.6 Caracterização de Asfaltenos	15
2.3 Caracterização de asfaltenos por tensiometria	16
2.3.1 Definição de Tensão Interfacial	16
2.3.2 Métodos de medição da Tensão Interfacial	17
2.3.3 Definição de surfatante	20
2.3.4 Concentração Micelar Crítica (CMC)	20
2.3.5 Comportamento interfacial dos asfaltenos em solventes orgânicos.....	21
2.3.6 Concentração Crítica de Nanoagregação (CNAC).....	23
2.3.7 Isoterma de Gibbs-Langmuir	24
2.3.8 Efeito do tempo na tensão interfacial.....	26
2.3.9 Modelos de adsorção dinâmica.....	28
2.3.9.1 Modelos de adsorção controlada por difusão para asfaltenos na interface	29
2.3.9.2 Modelo de controle cinético mono-exponencial para asfaltenos na interface líquido-líquido.....	32
2.3.9.3 Modelos de controle cinético bi-exponencial para asfaltenos na interface líquido-líquido.....	34
MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Petróleo	38
3.2 Reagentes.....	38

3.3 Partícula – adsorvente	39
3.4 Metodologia	39
3.4.1 Procedimento para a precipitação dos asfaltenos	39
3.4.2 Procedimento do Fracionamento dos asfaltenos por coluna de leito fixo em partículas de sílica	41
3.4.3 Caracterização das subfrações de asfaltenos por tensiometria	43
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 Resultados obtidos do petróleo brasileiro e do petróleo norueguês.	45
4.1.1 Extração dos asfaltenos por precipitação	45
4.1.2 Fracionamento dos asfaltenos por coluna de leito fixo.	46
4.2 Caracterização das subfrações de asfaltenos. PN	47
4.2.1 DIFT das subfrações de asfaltenos do PN. Modelos cinéticos.	47
4.2.2 Parâmetros de adsorção.....	59
4.2.3 Cinética de Adsorção	63
4.3. Caracterização das subfrações de asfaltenos do petróleo brasileiro, pb.	68
4.3.1 DIFT das subfrações de asfaltenos do petróleo brasileiro PB. Modelos cinéticos..	68
4.3.2 Parâmetros de adsorção PB.	79
4.3.3 Cinética de Adsorção PB	82
5. CONCLUSÕES	88
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

1. INTRODUÇÃO

Com a exploração das reservas de petróleo pesados vem-se incentivando o estudo das frações que causam emulsões. Dentre as quais, destacam-se os asfaltenos. Estes podem ser definidos com base na sua solubilidade: correspondem em frações insolúveis em n-alcenos, como n-hexano, mas solúveis em hidrocarbonetos aromáticos, como tolueno. O mecanismo principal das emulsões estabilizadas com asfaltenos é a formação de um filme rígido e mecanicamente forte em torno das gotas de água, impedindo a coalescência e pode ocorrer em várias etapas da exploração e produção, reduzindo a produtividade e aumentando os custos de operação.

Asfaltenos podem adsorver-se em várias superfícies tanto mineral como metálica, ocasionando danos nas tubulações e equipamentos nas diferentes etapas de refino. Existem diversos métodos para fracionar asfaltenos entre os quais se destaca a adsorção. Esse procedimento é empregado para estudar e caracterizar os asfaltenos ao fracioná-los em subfrações de menor complexidade. Dessa forma, a partir da caracterização de asfaltenos por tensiometria torna-se possível uma melhor compreensão do seu comportamento interfacial em diferentes meios, e do seu papel na estabilidade de emulsões, bem como em outros fenômenos interfaciais como a cinética de adsorção e a difusão.

Esse trabalho é parte de um projeto internacional, denominado “Improved Mechanisms of Asphaltene Precipitation, Deposition and Fouling to Minimize Irregularities in Production and Transport – A Cost Effective and Environmentally Friendly Approach”. Em conjunto com a Universidade de Ciência e Tecnologia da Noruega, através do laboratório Ugelstad, outras universidades também participam e para cada universidade foi designada uma parte do projeto para ser investigada, como mostra o Quadro 1 reportado por Mariath *et al.* (2017).

QUADRO 1. ATIVIDADES DO PROJETO PARA CADA MEMBRO DO PROJETO.

Membros do Projeto	Atividades
Universidade da Noruega	-Fracionar os asfaltenos através da utilização de coluna de leito fixo composta de carbonato de cálcio; -Caracterização dos asfaltenos e suas subfrações para determinação das suas estruturas;

	<ul style="list-style-type: none"> -Desenvolvimento da técnica da titulometria calorimétrica isotérmica (ITC) para utilização nos asfaltenos; -Determinação das isothermas de adsorção dos asfaltenos modelos em cristal quartzo (QCM); -Modelo teórico da estrutura dos asfaltenos através de simulação.
Universidade da França	<ul style="list-style-type: none"> -Estudos de precipitação dos asfaltenos utilizando alta pressão; -Avaliar o efeito dos gases CO₂ e CH₄ no processo de precipitação dos asfaltenos; -Entender o mecanismo de qual parte/fração dos asfaltenos se torna estável/instável com mudanças rápidas na pressão do sistema.
Universidade do Canadá	<ul style="list-style-type: none"> -Determinar a adsorção/deposição dos asfaltenos e suas subfrações em superfícies metálicas; -Verificar as interações moleculares dos asfaltenos e após adição dos inibidores através da técnica de Espalhamento de luz Dinâmico (DLS)
Universidade Federal do Paraná	<ul style="list-style-type: none"> -Fracionar os asfaltenos através da utilização de coluna de leito fixo composta de sílica hidrofílica; -Caracterizar as propriedades interfaciais dos asfaltenos e suas subfrações; -Estudo termodinâmico do processo de dissociação dos asfaltenos e interação com o inibidor através do ITC;
Universidade Federal do Espírito Santo	<ul style="list-style-type: none"> -Caracterização química da composição dos asfaltenos através da técnica de FT-ICR MS (espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier).

FONTE: MARIATH ET AL. (2017).

O objetivo da participação nesse projeto é a investigação do comportamento interfacial das subfrações de asfaltenos, espera-se que uma dessas subfrações **se destaque e seja possível responsável da estabilidade de emulsões**. Para este trabalho de mestrado, foi utilizada uma coluna de leito fixo, preenchida com sílica como adsorvente, para a realização do fracionamento dos asfaltenos, para comparar com os resultados obtidos usando sílica em um sistema em batelada.

A partir da caracterização por tensiometria das subfrações de asfaltenos podem ser encontradas relações quanto ao seu comportamento interfacial e levantadas propriedades físico-químicas. Dessa forma, com as caracterizações já realizadas, este trabalho de mestrado procura aprofundar mais o conhecimento e reportar um perfil completo das interações interfaciais das subfrações de asfaltenos. Dando uma contribuição ao entendimento do processo de estabilidade de emulsões água/óleo, e assim evitar problemas operacionais em cada uma das etapas de refino de petróleo. Portanto, esse trabalho apresenta os objetivos descritos a seguir.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento interfacial das subfrações de asfaltenos de dois petróleos diferentes, a partir da caracterização físico-química das subfrações.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Utilizar uma metodologia alternativa para fracionar asfaltenos por coluna de leito fixo a partir da adsorção em sílica.
- Caracterizar as subfrações de asfaltenos de dois diferentes petróleos por tensiometria.
- Descrever o comportamento interfacial das subfrações de asfaltenos na interface água-óleo, através do levantamento de propriedades físico-químicas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PETRÓLEO

2.1.1 Definição

Os óleos brutos são misturas de hidrocarbonetos complexos que não possuem uma fórmula definida, podem variar desde estruturas parafínicas simples a moléculas heteroatômicas com quantidades menores de compostos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e alguns traços de componentes metálicos, como níquel e vanádio. Várias tentativas foram feitas para definir e classificar o petróleo com base na quantidade de frações produzidas e suas propriedades físicas e químicas (SPEIGHT, 2002). Em refinarias, a destilação é o principal processo de separação que converte óleos brutos, de baixo valor comercial, em frações destiladas de maior valor comercial, tais como querosene, gasolina, diesel, entre outros.

2.1.2 Componentes do Petróleo

Apesar de variar a composição do petróleo de acordo com o reservatório, todos resultam em análises elementares semelhantes, pode-se ver na Tabela 1.

TABELA 1. ANÁLISE ELEMENTAR DO ÓLEO CRU TÍPICO, % EM MASSA.

Elemento	%
Carbono	83 – 87%
Hidrogênio	11 – 14%
Enxofre	0,06 – 8,0%
Oxigênio	0,1 – 2,0%
Nitrogênio	0,11 – 1,7%
Metais	< 0,3%

FONTE: THOMAS (2001)

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que é constituído principalmente por hidrocarbonetos, enquanto os demais constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos contendo outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, enxofre e oxigênio. (SPEIGHT, 2007).

2.1.3 Densidade, ° API e Viscosidade do petróleo.

Algumas propriedades físicas dos óleos brutos, como a densidade, a viscosidade, o grau API e a massa molar, desempenham um papel crucial na caracterização do petróleo. Tais propriedades estão diretamente envolvidas na otimização das operações de refino de petróleo, na determinação e controle da qualidade do produto, assim como condições de transporte e armazenamento. Por isso, para definir e classificar a qualidade do petróleo foi criado o grau API, desenvolvido pelo Instituto Americano de Petróleo. (API – *American Petroleum Institute*). A propriedade física densidade específica ($GE = \rho_{\text{óleo}}/\rho_{\text{água}}$) é aplicada para definir a qualidade do petróleo, assim o °API é calculado a partir da Equação 2.0 (SPEIGHT, 2007).

$$^{\circ}API = \left(\frac{141,5}{\text{densidade específica } (15^{\circ}C)} \right) - 131,5 \quad (2.0)$$

Geralmente, os petróleos com menos de 10° API são caracterizados em extra–pesados (betumes), 10 – 20° API em pesados, entre 20 – 35° API em médios e acima de 35° API em leves. Os petróleos considerados médios e leves podem ser definidos também como petróleos convencionais (SPEIGHT, 2007).

Os petróleos com o baixo valor do °API tem uma densidade mais elevada, devido ao aumento no teor de resinas e asfaltenos, geralmente uma maior viscosidade, porém existem petróleos de características parafínicas com um elevado grau API e com valores altos de viscosidade. Para o petróleo convencional a

viscosidade pode ser cerca de 10 mPa.s, 60 °F ou 15,6 °C, enquanto a viscosidade de betumes pode atingir valores tão altos como 10⁶ mPa.s.

2.1.4 Composição do petróleo

Existem diferentes métodos para caracterizar petróleos, por exemplo, no método SARA, são obtidas frações de **Saturados** (alcanos, isoalcanos e cicloalcanos), **Aromáticos** (hidrocarbonetos mono, di e poliaromáticos), **Resinas** (frações constituintes de moléculas polares contendo heteroátomos N, O ou S), e **Asfaltenos** (moléculas com núcleo poliaromático e maior massa molar do que as resinas). (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

Atualmente os métodos mais utilizados de separação das frações do petróleo são as técnicas de precipitação seletiva seguida por técnicas cromatográficas. Na Figura 1 é apresentado um diagrama geral do fracionamento do petróleo.

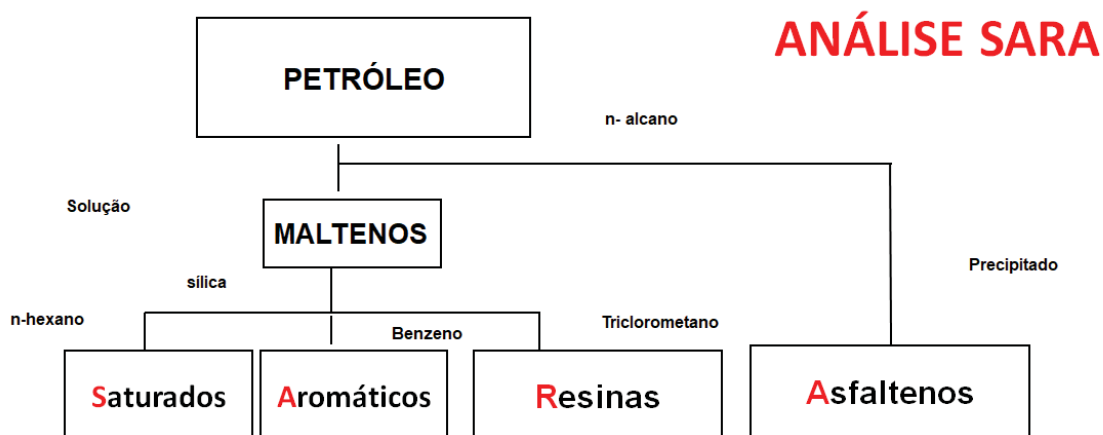


FIGURA 1. PROCEDIMENTO GERAL DE FRACIONAMENTO DO PETRÓLEO. FONTE: SPEIGHT, 2007.

Como essa pesquisa tem como objetivo a caracterização dos asfaltenos do petróleo norueguês e petróleo brasileiro, a partir de agora a revisão da literatura será focada especialmente na fração de asfaltenos.

2.2 ASFALTENOS

2.2.1 Definição dos Asfaltenos

Os asfaltenos são os componentes do petróleo com a maior massa molar. Apresentam natureza predominantemente aromática e de maior polaridade, estão formados por anéis aromáticos policondensados, com substituições naftênicas e cadeias laterais alifáticas. Por outro lado, na sua composição possuem um elevado conteúdo de heteroátomos N, O e S, e traços de metais, Fe, V, etc., cujas proporções dependem da origem do petróleo (ADAMS, 2014; MULLINS, 2011; SPEIGHT, 2007; SJÖBLOM, 2003).

Os asfaltenos são definidos com base na sua solubilidade. São solúveis em hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno e tolueno, e insolúveis em n-alcanos como n-hexano e n-heptano (ADAMS, 2014; MULLINS, 2011; SPEIGHT, 2007; SJÖBLOM, 2003). Fisicamente, trata-se de sólidos amorfos, de coloração entre o marrom escuro e preto. Podem ser obtidos a partir do método SARA, baseado principalmente nas diferenças de solubilidade e polaridade.

Atualmente é admitido pela comunidade científica que os asfaltenos são moléculas, com massa molar média de 750 Da, contendo em média sete anéis aromáticos policíclicos, ligados a cadeias de hidrocarbonetos lineares ou ramificados (MULLINS, 2011).

2.2.2 Estrutura química dos Asfaltenos

Cinquenta por cento dos carbonos dos asfaltenos são aromáticos, assim os asfaltenos são os componentes do petróleo com menor índice de H/C, devido à presença de grupos aromáticos policíclicos.

A quantidade de heteroátomos varia de acordo com a natureza do petróleo, tipicamente contendo, enxofre, 5-8% em massa, presente nos anéis dos grupos tiofênicos; há quantidades menores de nitrogênio, aproximadamente 1,5% em massa, nos anéis dos grupos funcionais pirrol e piridina e existe oxigênio, cerca de 1% em massa, em grupos carboxílicos e fenóis. Os metais estão presentes em

quantidades menores. A Figura 2 mostra alguns dos grupos substituintes típicos ligados aos heteroátomos.

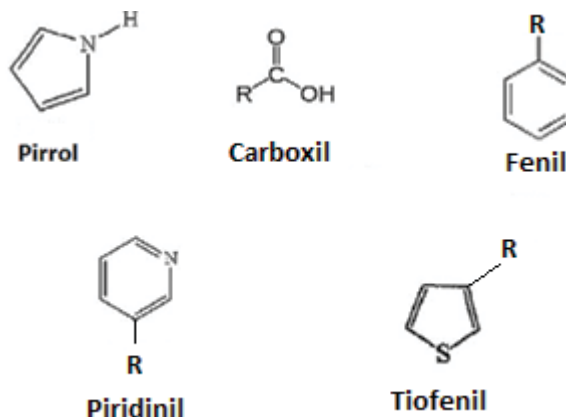


FIGURA 2. HETEROÁTOMOS DOS ASFALTENOS LIGADOS AOS GRUPOS FUNCIONAIS SUBSTITUINTES TÍPICOS. FONTE: LANGEVIN, 2016.

Existem dois tipos de modelos para descrever a estrutura química dos asfaltenos: modelo continente, um único núcleo poliaromático (RUIZ-MORALES e MULLINS, 2007); e o modelo arquipélago, múltiplos centros aromáticos ligados entre si por cadeias alquílicas (SHEREMATA *et al.*, 2004; ALSHAREEF *et al.*, 2011). A Figura 3A mostra a estrutura do modelo continental, o qual propõe que as moléculas de asfaltenos possuem uma região central com vários anéis aromáticos condensados, e a Figura 3B mostra uma estrutura dos asfaltenos segundo o modelo de arquipélago, com várias regiões aromáticas menores unidas por cadeias alifáticas.

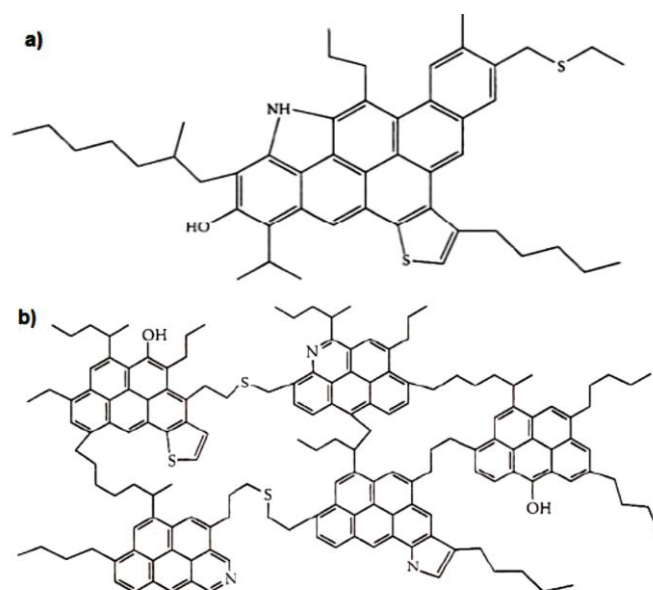


FIGURA 3. MODELOS DAS ESTRUTURAS DE ASFALTENOS: A) MODELO CONTINENTAL. B) MODELO ARQUIPÉLAGO. FONTE: KELLAND, 2009.

Para explicar a natureza coloidal e estrutural dos asfaltenos existe o modelo de YEN-MULLINS (MULLINS, 2010). Por meio das interações entre as camadas de núcleos poliaromáticos, formam-se nanoagregados, constituídos por 4 a 6 moléculas. Na concentração de aproximadamente $50 - 150 \text{ mg.L}^{-1}$, moléculas dos asfaltenos formam nanoagregados e em concentrações maiores, *clusters*. Essas estruturas estão representadas na Figura 4.

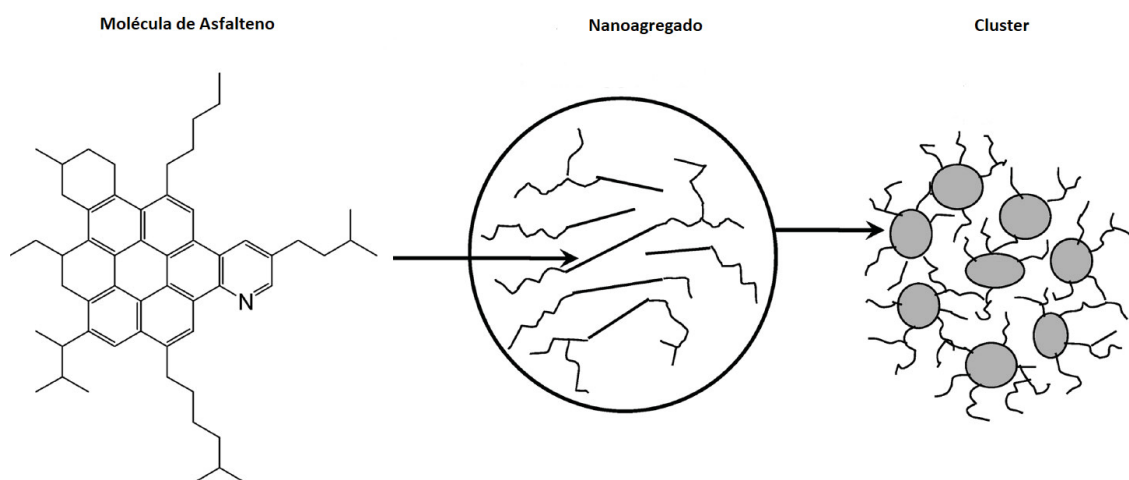


FIGURA 4. MODELO YEN-MULLINS. ESTRUTURAS MOLECULARES E COLOIDAIAS DOMINANTES PARA OS ASFALTENOS. FONTE: MULLINS, 2010.

A forma desses clusters tem sido objeto de muitos debates no âmbito científico. Foram propostas várias formas para descrevê-los: como vesículas (PORTE *et al.*, 2003), discos (GAWRYS *et al.*, 2005) e agregados fractais (BARRE *et al.*, 2009). A última hipótese parece ser mais sólida, uma vez que é capaz de explicar experimentos de viscosidade, raios-X e espalhamento de nêutrons em conjunto. Entretanto surge uma pergunta sem resposta: qual é o mecanismo que limita o tamanho do cluster? Não existe uma conclusão globalmente aceita a respeito da estrutura dos asfaltenos. (LANGEVIN, 2016)

Recentemente Schuler *et al.* (2015), a partir de técnicas como a Microscopia de força atômica e tunelamento com varredura, forneceram imagens das moléculas de asfaltenos com resolução atômica, Figura 5, evidenciando a extrema variedade das estruturas moleculares.

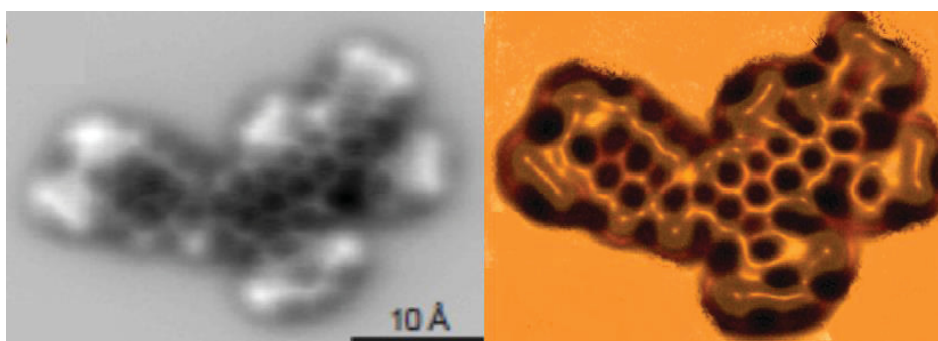


FIGURA 5. EXEMPLO DE UMA IMAGEM DE ASFALTENO. FONTE: SCHULER, 2015.

Nos últimos anos houve um aumento significativo no estudo dos asfaltenos, devido principalmente à demanda da exploração de petróleos mais pesados e diminuição das reservas de petróleos mais leves. Porém existem diversos problemas associados aos asfaltenos como a deposição nas tubulações durante as operações de recuperação e transporte do petróleo, a formação e estabilidade de emulsões e espumas, contaminação da água de processo, sedimentação e adsorção dos asfaltenos em superfícies minerais e metálicas, contribuindo para corrosão.

2.2.3 Precipitação de Asfaltenos

Os asfaltenos podem ser extraídos do óleo em diferentes frações por precipitação. Ao mudar a cadeia do precipitante, n-alcano, as propriedades físico-químicas dos asfaltenos precipitados como massa molar, polaridade e aromaticidade tendem a aumentar com o número de carbonos do n-alcano utilizado. Portanto, conclui-se que aumentando a cadeia do precipitante, precipita-se uma menor quantidade de asfaltenos, com maior massa molar e maior polaridade. Na prática não existe um único parâmetro operacional na precipitação de asfaltenos; algumas das variáveis relevantes são de natureza físico-química entre as quais destacam-se a polaridade, aromaticidade, tamanho molecular, propriedades do solvente utilizado para a precipitação, tempo de operação do precipitante, temperatura e pressão (SPEIGHT, 2004). A Figura 6 mostra o aspecto dos asfaltenos extraídos utilizando como precipitantes n-pentano, C5 e n-heptano, C7. Pode-se ver na Figura 6 que a textura e até mesmo a cor desses asfaltenos são diferentes.

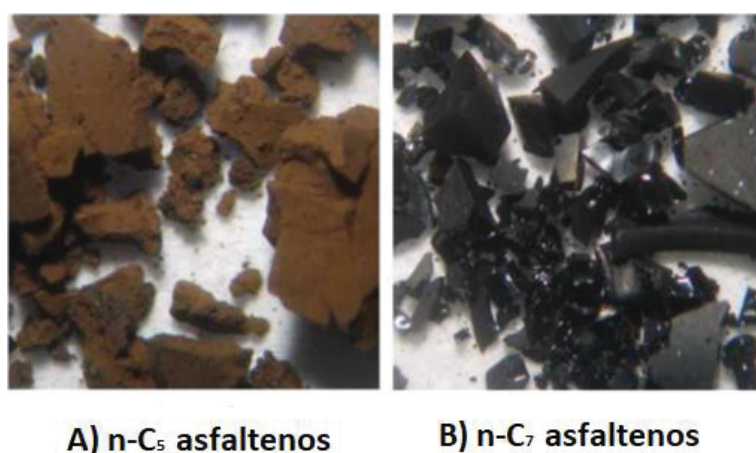


FIGURA 6. ASFALTENOS PRECIPITADOS A PARTIR DE UM ÓLEO BRUTO USANDO, A) N-PENTANO E B) N-HEPTANO. FONTE: PINEDA, 2007.

Alboudwarej *et al.* (2003), Akbarzadeh *et al.* (2005), Calles *et al.* (2008) e Nascimento *et al.* (2016), trabalharam com n-pentano (C5), n-hexano (C6) e n-heptano (C7) para precipitar asfaltenos de diferentes óleos. A tendência encontrada pelos primeiros três autores foi a precipitação das frações dos asfaltenos na ordem $C5 > C6 > C7 > C8 > C10$. Por outro lado, Fossen *et al.* (2011), mostraram que os asfaltenos menos solúveis em n-alcenos eram mais polares, sua massa molar era

maior e continham mais grupos aromáticos, e através de estudos de nêutrons os autores mostraram que esses asfaltenos formam *clusters* de maior tamanho. Resultados semelhantes foram encontrados por Barre *et al.* (2009) ao comparar asfaltenos precipitados com diferentes n-alcanos ou separados por centrifugação.

Existem diferentes técnicas normatizadas em relação aos solventes utilizados e os seus volumes por grama de petróleo, por exemplo, Sjöblom *et al.* (2005) sugeriram utilizar como precipitante n-hexano, em uma relação de 40 mL de solvente por uma grama de petróleo. Ainda muitos estudos são dedicados à elaboração de procedimentos padronizados para extração de asfaltenos a partir de óleos, já que os asfaltenos não só dependem do petróleo bruto do qual são extraídos, mas diferenças significativas são encontradas se forem utilizados diferentes métodos de extração. Portanto, deve-se ter cuidado ao comparar resultados de diferentes estudos (LANGEVIN, 2016).

2.2.4 Adsorção dos asfaltenos em sílica.

Devido à polaridade das moléculas dos asfaltenos, estas podem ser adsorvidas por diferentes superfícies, tanto mineral como metálica, causando um fenômeno indesejável na indústria do petróleo, que resulta em danos nas tubulações. A adsorção dos asfaltenos sobre uma superfície é governada por suas características estruturais e químicas bem como pelas propriedades químicas e físicas do adsorvente (MULLINS, 2011). A capacidade de adsorção dos asfaltenos tem sido relatada na literatura tanto em monocamada (DUDÁSOVÁ *et al.*, 2008; NASSAR *et al.*, 2012), quanto em multicamada (LABRADOR *et al.*, 2007; ACEVEDO *et al.*, 2014), a depender da natureza do solvente assim como da origem dos asfaltenos. Adams (2014) concluiu que a capacidade de adsorção depende do tamanho molecular dos asfaltenos, o qual é responsável também pelo tamanho e homogeneidade dos agregados e da homogeneidade da adsorção em superfície.

A sílica é provavelmente um dos adsorventes mais estudados devido a sua superfície ser facilmente modificada e por possuir superfícies bem caracterizadas. Nascimento *et al.* (2016), Franco *et al.* (2013), Simon *et al.* (2009), Dudásová *et al.* (2008), e Acevedo *et al.* (2003) estudaram a adsorção de asfaltenos em partículas de sílica com diferentes solventes (tolueno, benzeno, CCl₄, xileno e metilnaftaleno) e

encontraram isotermas de adsorção de asfaltenos em partículas de sílica do tipo Langmuir, evidenciando uma adsorção do tipo monocamada.

Nascimento *et al.* (2016) analisaram a capacidade máxima de adsorção dos asfaltenos do petróleo brasileiro para três diferentes n-alcanos, C5, C6 e C7. Parâmetros como o fator de separação e a constante de Langmuir foram determinados, o que levou à conclusão de que os melhores resultados de adsorção foram obtidos com o n-hexano, pois teve maior capacidade de adsorção e maior valor da constante de adsorção.

2.2.5 Fracionamento dos Asfaltenos

Tem sido reportado na literatura diversos métodos para fracionar asfaltenos entre os quais destacam-se o fracionamento por cromatografia (TREJO *et al.*, 2007; GUZMAN *et al.*, 2009; LOEGEL *et al.*, 2012), fracionamento por tratamento com solventes (NALWAYA *et al.*, 1999; SPIECKER *et al.*, 2003; ALBOUDWAREJ *et al.*, 2004; FOSSEN *et al.*, 2007; MARQUES *et al.*, 2008) e fracionamento por adsorção em sólidos (NASSAR *et al.*, 2012, NASCIMENTO *et al.*, 2016, SUBRAMANIAN *et al.*, 2017). O mecanismo de separação dos asfaltenos é baseado em propriedades como a solubilidade, afinidade, tamanho das partículas e polaridade.

Em 2007, Fossen e colaboradores fracionaram os asfaltenos por tratamento com solventes. Duas diferentes subfrações de asfaltenos foram obtidas através de precipitações sucessivas com n-heptano e posteriormente caracterizadas por tensiometria. Zorzenão *et al.* (2016) utilizaram a metodologia empregada no trabalho de Fossen *et al.* (2003), e obtendo duas subfrações distintas a partir da precipitação em etapas, concluíram que a metodologia mostrou ser bastante efetiva, já que obteve-se no procedimento um rendimento de 90%, ambas as subfrações foram caracterizadas por técnicas analíticas de, RMN (Ressonância Magnética Nuclear), APPI(+)FT-ICR MS (Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier), UV (Espectroscopia na região do Ultravioleta) e por análise de emulsões.

Nascimento *et al.* (2016) fracionaram asfaltenos de três diferentes petróleos por adsorção em partículas de sílica em um sistema em batelada. O fracionamento foi baseado na adsorção dos asfaltenos sobre sílica com o objetivo de fornecer três

subfrações principais: não-adsorvida, adsorvida e irreversivelmente adsorvida na sílica. A adsorção da fração ativa dos asfaltenos foi devido à polaridade, enquanto a fração não-ativa não foi adsorvida. De acordo com a metodologia desenvolvida pelos autores a subfração não-adsorvida foi recuperada por centrifugação e evaporação do solvente. A subfração adsorvida foi obtida usando THF como solvente para a dessorção dos asfaltenos na sílica e a subfração irreversivelmente adsorvida foi recuperada utilizando uma mistura de THF, CHCl_3 e NaOH 1 mmol.L. As três subfrações foram caracterizadas *quimicamente* por diferentes técnicas analíticas.

Neste trabalho foi utilizado um procedimento de fracionamento dos asfaltenos por adsorção em partículas de sílica por coluna de leito fixo, o qual envolve menos etapas e tempo hábil para ser aplicado, portanto esperam-se maiores rendimentos e que exista uma menor perda de matéria prima. Essa metodologia é uma evolução de dois trabalhos anteriores, o de Nascimento *et al.* (2016) utilizando sílica, em batelada, e o de Subramanian *et al.* (2017) utilizando o carbonato de cálcio, em coluna de leito fixo.

Uma das características mais importantes das moléculas de asfaltenos são suas propriedades interfaciais. Trata-se de moléculas anfifílicas com uma parte polar e uma parte não-polar, alguns dos grupos funcionais dos asfaltenos são hidrofílicos enquanto as estruturas de hidrocarbonetos são hidrofóbicas (YARRANTON *et al.*, 2000). Consequentemente, os asfaltenos possuem superfície ativa, assim podem ser adsorvidos nas interfaces sólido-líquido e líquido-líquido. (SJÖBLOM *et al.*, 2015).

A adsorção dos asfaltenos na interface líquido-líquido é o princípio básico para a formação de emulsões estáveis de petróleo do tipo água-óleo. O mecanismo principal das emulsões estabilizadas com asfaltenos é a formação de um filme rígido e mecanicamente forte em torno das gotas de água, impedindo a coalescência. Esse filme é caracterizado pela alta resistência e propriedades viscoelásticas que produzem uma barreira física para que as gotas não coalesçam. Outros fatores que apresentam influência sobre a estabilidade das emulsões são, a relação entre os volumes das fases, temperatura, pH, campo elétrico externo, etc.

Para entender melhor o comportamento dos asfaltenos em interfaces líquido-líquido, é preciso caracterizar suas subfrações por diferentes técnicas físico-químicas como a tensiometria, tentando levantar propriedades dos asfaltenos na

interface e encontrar alguma relação que ajude posteriormente a explicar a estabilidade de emulsões água/óleo.

2.2.6 Caracterização de Asfaltenos

Tentando entender uma real configuração dos asfaltenos muitos pesquisadores têm proposto estruturas e composições baseadas na determinação das propriedades físicas, químicas e estruturais. Para levantamento destas propriedades uma grande variedade de técnicas de caracterização tem sido empregada, por exemplo, análise elementar (DUDÁSOVÁ *et al.*, 2008; FOSSEN *et al.*, 2011; LEYVA *et al.*, 2013; ROGEL *et al.*, 2015), absorção atômica (LEYVA *et al.*, 2013), calorimetria (NALWAYA *et al.*, 1999; WEI *et al.*, 2015), tensiometria (FOSSEN *et al.*, 2007), solubilidade (ROGEL *et al.*, 2015), entre outras.

De acordo com os novos trabalhos realizados sobre caracterização de asfaltenos, o foco é o estudo de subfrações de asfaltenos cada vez menores. A Figura 7 apresenta uma classificação simples da caracterização de asfaltenos.

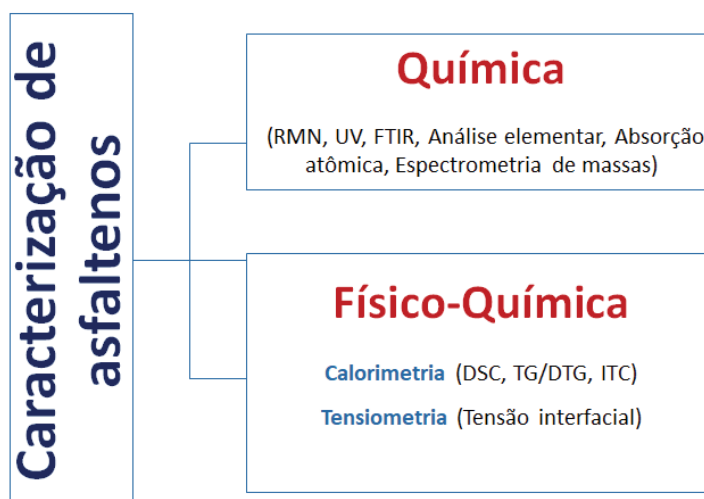


FIGURA 7. CLASIFICAÇÃO SIMPLES DA CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS

2.3 CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR TENSIOMETRIA

A técnica de tensiometria é uma das mais aplicadas na determinação de propriedades superficiais e interfaciais. Esta técnica baseia-se na observação da superfície/interface líquido-ar ou líquido-líquido e assume que as mudanças da tensão superficial/interfacial do sistema podem refletir num fenômeno de agregação no seio da solução (RAMOS, 2001). A seguir, os fundamentos de tensão interfacial e os fatores dos quais depende são aprofundados. Uma breve revisão dos asfaltenos em interfaces líquido-líquido está incluída e a literatura sobre medidas de tensão interfacial de petróleo bruto, asfaltenos e solução salina será discutida.

2.3.1 Definição de Tensão Interfacial

A Figura 8 mostra um esquema de moléculas nas fases 1 e 2 e moléculas na interface. As moléculas que existem nas fases 1 e 2 são cercadas por moléculas similares, assim a força das interações entre elas é zero.

Por outro lado, as moléculas que estão nas proximidades de ambas as fases são forçadas e portanto, são submetidas a uma força líquida. A tensão interfacial é a quantidade de trabalho que deve ser fornecida para levar as moléculas das fases 1 e 2 ao limite de contato para criar uma *nova interface* no sistema. Uma vez que a energia é minimizada, a superfície tende a contrair-se. Em outras palavras a tensão interfacial é definida como a força necessária para expandir o tamanho da interface entre duas fases adjacentes que não se misturam completamente. O termo relaciona-se com as interfaces líquido/líquido e líquido/sólido, enquanto que para a interface líquido/gás está relacionado o termo tensão superficial e para a interface sólido/gás, está ligada a definição de energia livre da superfície. As unidades da tensão interfacial são força da tensão por unidade de comprimento, mN/m e é designada pelo símbolo sigma ou gama.

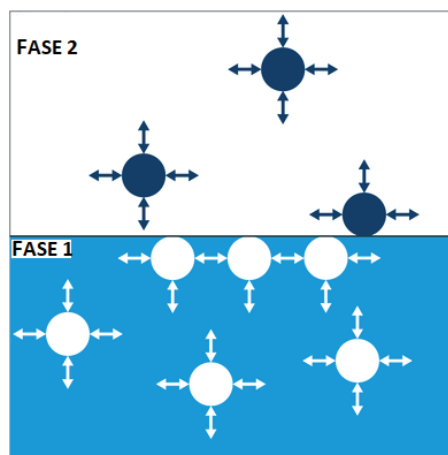


FIGURA 8. DIAGRAMA DE FORÇAS ENVOLVIDO NA TENSÃO INTERFACIAL. FONTE: KRÜSS, 2018.

A tensão interfacial desempenha um papel importante em muitos processos e fenômenos em que diferentes fases interagem, por exemplo, na estabilidade de emulsões, em testes de qualidade de líquidos hidrofóbicos, na indústria de petróleo, de alimentos e de cosméticos, entre outros.

2.3.2 Métodos de medição da Tensão Interfacial

Existem diversos métodos utilizados na literatura para medir a tensão interfacial. O método da placa de Wilhelmy e anel Du Noüy são os mais comumente utilizados para medir a tensão interfacial entre duas fases líquidas, porém são métodos altamente dependentes das condições de contato entre a geometria e a interface, como por exemplo, o formato do menisco resultante do ângulo de contato, higiene do meio utilizado, temperatura, pressão e outras possíveis forças de atração ou repulsão entre o líquido e a geometria.

Método do anel Du Noüy. Um anel de platina num plano paralelo à superfície líquida analisada é submergido no líquido, seguido de sua emersão lenta até o momento de rompimento com a interface. A variação da força exercida pelo fluido no anel é medida ao longo do tempo pelo equipamento. A força obtida quando o ângulo de contato torna-se zero será a força máxima utilizada no cálculo do valor da tensão. Este máximo correlaciona-se com a tensão interfacial γ de acordo com Equação 2.1:

$$\gamma = \frac{F}{L \cos \theta} \quad (2.1)$$

Onde L , comprimento molhado do anel, é a soma das circunferências interna e externa. Normalmente o material do anel é Platina-Irídio por ser quimicamente inerte, fácil de limpar e geralmente forma um ângulo de contato θ de 0° ($\cos \theta = 1$) com líquidos. A Equação 2.1 pode ser escrita em termos do raio do anel r , Equação 2.2:

$$\gamma = \left(\frac{F}{4\pi r} \right) \quad (2.2)$$

A Equação 2.2 não é capaz de dar resultados exatos por não envolver fatores como a massa do filme líquido produzida pelo anel e esse aumenta quando o anel puxa o sistema. Harkins e Jordan em 1930 derivaram um fator de correção f , de modo que a tensão interfacial pode ser obtida a partir da Equação 2.3.

$$\gamma = \left(\frac{F}{4\pi r} \right) f \quad (2.3)$$

O fator de correção depende da forma complexa do menisco durante o desprendimento do anel, da densidade dos líquidos envolvidos, do raio do anel e do raio do fio r_w com o qual o anel é feito. Em 1941 Zuidema e Waters apresentaram uma correlação para calcular o fator f , Equação 2.4:

$$f = 0,725 + \left[\frac{0,00363 \gamma_{exp}}{\pi^2 r^2 \Delta \rho} + 0,04534 - 1,679 \left(\frac{r_w}{r} \right) \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

Na Equação 2.4 os raios r e r_w estão expressos em cm, $\Delta \rho$ em kg/dm³, γ_{exp} em mN/m. A correlação de Zuidema-Waters dá resultados precisos quando: $\gamma_{exp} < 35$ mN/m e $\Delta \rho > 0,1$ kg/dm³. Essa correlação será utilizada nesse trabalho, nos experimentos de caracterização das subfrações de asfaltenos, já que esses sistemas adequam-se à equação 2.4. A Figura 9 apresenta a metodologia do anel Du Noüy na interface líquido-gás.

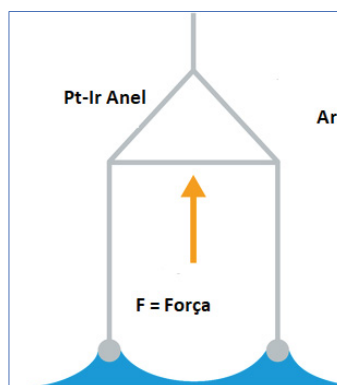


FIGURA 9. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MÉTODO DO ANEL DU NOÜY. FONTE: KRÜSS, 2018.

Método da placa de Wilhelmy. Esse método segue lógica similar ao anel Du Noüy. No entanto, a emersão não se prolonga até o momento de rompimento, sendo cessada quando o ângulo de contato da placa com a interface se aproxima de zero. A força medida pelo equipamento apresenta um comportamento mais dinâmico do que o anel Du Noüy. A placa, permanecendo em contato com o fluido, obtém a média da variação das forças aplicadas na sua geometria ao longo do tempo. A tensão interfacial pode ser calculada com a Equação 2.1. A Figura 10 apresenta um esquema do método da placa de Wilhelmy. Nesse trabalho será utilizado o método do anel Du Noüy para caracterizar subfrações de asfaltenos de petróleo norueguês e brasileiro por tensiometria.

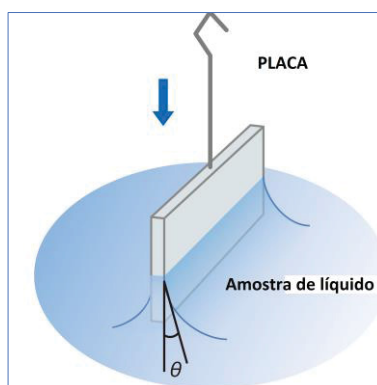


FIGURA 10. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MÉTODO DA PLACA DE WILHELMY. FONTE: O AUTOR, 2018.

2.3.3 Definição de surfatante

Alguns compostos como os asfaltenos, são definidos como anfifílicos, possuindo uma parte que tem afinidade por um meio apolar e outra que tem afinidade por um meio polar. Estas moléculas formam monocamadas orientadas nas interfaces e apresentam atividade superficial, diminuindo a tensão superficial ou interfacial do meio em que estão dissolvidas e são definidas como surfatantes. Algumas das propriedades das soluções aquosas de surfatantes referem-se à presença de um grupo cabeça hidrofílico e de um grupo cauda hidrofóbica na molécula, Figura 11. O grupo polar interage fortemente com um ambiente aquoso, no qual se solvata via interações dipolo-dipolo ou ion-dipolo (SCHRAMM, 2000). Segundo Myers (2006) os surfatantes podem ser classificados em quatro classes: Aniônicos, Catiônicos, Não-iônicos e anfóteros.

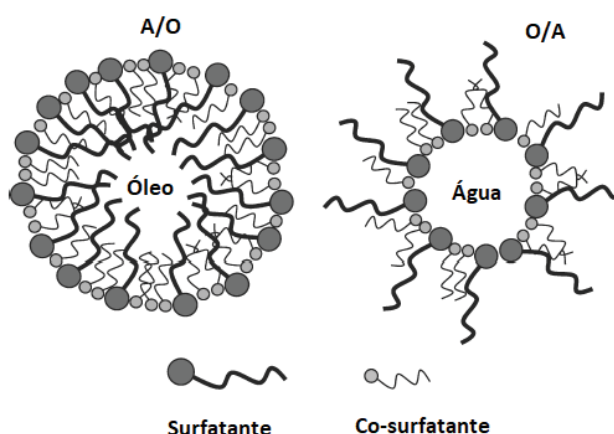


FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE SURFATANTES EM EMULSÕES ÁGUA EM ÓLEO E ÓLEO EM ÁGUA. FONTE: MYERS, 2006.

2.3.4 Concentração Micelar Crítica (CMC)

É bem conhecido na literatura que moléculas anfifílicas, como os asfaltenos, em soluções aquosas, concentram-se preferencialmente na superfície/interface e a adsorção destas moléculas com o aumento da concentração ocorre até que se estabeleça um equilíbrio em que as quantidades a mais de surfatantes adicionados à solução, após completa a adsorção da superfície, formam agregados no seio da

solução de maneira a minimizar a energia livre do sistema (RAMOS, 2001). O agregado formado é denominado micela e a concentração em que se inicia o processo de agregação é denominada concentração micelar crítica, CMC. A tensão superficial/interfacial de surfatantes clássicos em soluções aquosas mostra não variar após a formação da CMC, assim a proximidade entre a saturação da superfície é início de formação dos agregados.

2.3.5 Comportamento interfacial dos asfaltenos em solventes orgânicos

Soluções de asfaltenos em solventes orgânicos, a baixas concentrações, comportam-se semelhantemente a surfatantes em sistemas aquosos, apresentando uma quebra na curva de tensão superficial/interfacial vs concentração de asfaltenos, que foi relacionada à concentração micelar crítica (SHEU, 1992; STORM e SHEU *et al.*, 1995). A concentração micelar crítica obtida de medidas de tensão superficial/interfacial foi assumida como correspondente à formação de agregados de moléculas de asfaltenos. Conhecer os mecanismos que levam à precipitação dos asfaltenos durante a produção e operações de transporte/refino de petróleo é fundamental para o desenvolvimento de medidas preventivas. Assim um mecanismo foi proposto por Mohamed *et al.* (1999) para a formação dos agregados baseado em etapas distintas de crescimento, onde as moléculas de asfaltenos em uma primeira etapa formariam: monômeros → micelas → partículas → precipitados.

O comportamento associativo de asfaltenos a baixas concentrações em solventes aromáticos é objeto de investigações. Entretanto existem conjecturas consideráveis sobre a verdadeira natureza destes agregados, se estão quimicamente formados por material homogêneo ou heterogêneo, asfaltenos associados a outras macromoléculas. Além disso, a natureza complexa do petróleo, pode levar à ocorrência de agregados diferentes, de diversas naturezas e tamanhos (ANDERSEN e SPEIGHT, 1993).

Além da determinação da CMC, a técnica de tensão interfacial de asfaltenos em soluções orgânicas foi utilizada para o cálculo da massa molar dos agregados formados. Esse cálculo pode ser feito a partir da obtenção da curva de tensão interfacial vs concentração de asfaltenos num determinado solvente, medida na interface líquido-líquido (SHEU, 1992). A concentração interfacial das espécies

adsorvidas, Γ_i , pode ser calculada levando-se em conta a inclinação da curva antes de atingir-se a CMC e aplicando-se a equação da isoterma de adsorção de Gibbs, Equações 2.5 e 2.5 a:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_i} \quad (2.5)$$

$$d\gamma = -RT \sum \Gamma_i d \ln c_i \quad (2.5 a)$$

Γ_i é a concentração interfacial em excesso da espécie i adsorvida (mol/m²), T é a temperatura absoluta em K , R a constante universal dos gases, $\partial \gamma / \partial \ln c_i$ é o coeficiente de variação entre a tensão superficial/interfacial e o logaritmo da concentração. Um resumo dos estudos realizados da agregação de asfaltenos encontra-se no Quadro 2, no qual é apresentada a análise realizada, o tipo de solvente utilizado, e os resultados obtidos.

QUADRO 2. RESUMO DOS ESTUDOS DE AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS.

Solvente utilizado	Análise	Resultados Obtidos	Referência
Acetato de metila, tolueno	Titulação calorimétrica	Quebra atípica nas curvas de entalpia de diluição vs concentração de asfaltenos, formação de micelas	Andersen e Bird, 1991
Piridina, nitrobenzeno	Tensiometria	CMC, formação de agregados	Sheu, 1992
Piridina, nitrobenzeno	Tensiometria	Resinas não formam agregados	Taylor <i>et al.</i> , 2001
Piridina, nitrobenzeno	Tensiometria, Espalhamento de nêutrons	Micelas esféricas com um raio de 30 Å	Sheu <i>et al.</i> , 1994
1-metilnaftaleno-d ₁₀	Tensiometria, Espalhamento de nêutrons em baixo ângulo	Aumento da temperatura muda geometria das micelas e diminui a quantidade de agregados	Thiyagarajan <i>et al.</i> , 1995
Nitrotolueno, tetrahidrofurano	Condutividade elétrica	CMC, condutividade elétrica da solução	Hasnaoui <i>et al.</i> , 1998
Tolueno, n-heptano	Espectroscopia de fotocorrelação	Segundo processo de agregação dos	Anisimov <i>et al.</i> , 1995

		asfaltenos.	
Tolueno	Viscosimetria	Caráter exotérmico da agregação dos asfaltenos	Hiraguchi <i>et al.</i> , 2000
Tolueno, piridina, nitrobenzeno	Tensiometria, Viscosimetria	Etapas de agregação: monómeros, micelas, partículas e precipitados	Ramos <i>et al.</i> , 2001
Nitrobenzeno, benzeno, 2-metil naftaleno	Tensiometria, Crioscopia	Massa molar dos asfaltenos	Speight e Moschopedis, 1977
Tolueno	Tensiometria	Na foi evidenciada uma CMC na interface tolueno-água	Yarranton <i>et al.</i> , 2000
Piridina	Tensiometria	CMC	Kim <i>et al.</i> , 1990
Nitrobenzeno, tetrahidrofurano, ciclohexano e tolueno	Tensiometria	Relações lineares entre a CMC e os parâmetros de solubilidade dos solventes	Rogel <i>et al.</i> , 2000
Tolueno	Osmometria de pressão de vapor	O método de precipitação dos asfaltenos afeta diretamente nos valores de massa molar	Strauzs <i>et al.</i> , 2000
Tetrahidrafurano, piridina, nitrobenzeno	Tensiometria	Área molecular dos agregados dos asfaltenos na faixa de 1823 a 977 Å ²	Monte <i>et al.</i> , 2004
Tolueno, triclorometileno, tetrahidrofurano e piridina	Espectroscopia de absorção no infravermelho	Estudo da concentração crítica de agregação (CAC)	Oh <i>et al.</i> , 2004
Nitrobenzeno, piridina e tetrahidrofurano	Tensiometria, viscosimetria	Massa molar dos agregados de asfaltenos	Middea <i>et al.</i> , 2006

2.3.6 Concentração Crítica de Nanoagregação (CNAC)

Com o esclarecimento recente da estrutura da molécula de asfaltenos a partir do modelo Yen-Mullins (MULLINS, 2010), muitos pesquisadores determinaram a faixa de concentrações para a formação de nanoagregados de asfaltenos. Andreatta *et al.* (2005) estudaram soluções de asfaltenos diluídas e encontraram a faixa da formação de nanoagregados entre 50 e 200 mg/L, os autores denominaram como CNAC, concentração crítica de nanoagregação. Os valores da CNAC foram

obtidos por vários métodos, tais como Espectroscopia por ressonância magnética nuclear, RMN (FREED *et. al.*, 2007), condutividade de corrente contínua, DC (ZENG *et. al.*, 2009), experimentos de centrifugação (INDO *et. al.*, 2009), entre outros.

Além disso, o nível de extra-agregação foi detectado por Oh *et al.*, (2007) em concentrações de 1 a 5 g/L por Espectroscopia de Infravermelho próximo, NIR e dinâmica de dispersão de luz (YUDIN *et. al.*, 2007). Esse passo de extra-agregação é conhecido como CMC nas referências citadas anteriormente, Quadro 2. Entretanto, com a atualização recente da estrutura dos asfaltenos e a definição de CNAC, o significado de CMC nos estudos anteriores, Quadro 2, deve ser fortemente questionado e reconsiderado (FRIBERG, 2007). Fan *et al.*, (2010) estudaram a interface água-óleo e denominaram o passo de extra-agregação como concentração crítica, CC. Essa concentração foi detectada por medidas de tensão interfacial de equilíbrio em uma faixa de 2 a 3 g/L. Os autores mencionaram que o termo CMC foi usado incorretamente para representar o início da formação de micelas dos asfaltenos. De fato, esses valores de "CMC" são mais prováveis para o início de uma aglomeração adicional entre nanoagregados de asfaltenos.

2.3.7 Isoterma de Gibbs-Langmuir

Asfaltenos por serem os componentes mais polares do petróleo bruto, adsorvem-se em interfaces água-óleo. O processo de adsorção é extremamente lento mesmo em altas concentrações (LANGEVIN, 2016), assim vários modelos foram desenvolvidos para estudar o comportamento de adsorção e tensão dos asfaltenos na interface ar- água e água-óleo na presença de sais. A maioria destes modelos foram desenvolvidos assumindo a idealidade das soluções de surfatantes. Um dos mais simples é o modelo de adsorção Gibbs-Langmuir ou também conhecido como a equação de von Szyszkowski.

A concentração interfacial da espécie adsorvida, Γ_i , de um componente pode ser expressa da seguinte forma, Equação 2.6:

$$\Gamma_i = \theta_i \Gamma_{mi} \quad (2.6)$$

θ_i é definida como a fração da superfície coberta e Γ_{mi} é a concentração máxima de surfatante adsorvido do componente i respectivamente. A fração da superfície coberta pode ser relacionada à concentração da fase no volume com a isoterma de adsorção de Langmuir, Equação 2.7:

$$\theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{mi}} = \frac{K_{Li} \Gamma_{mi} c_i}{1 + K_{Li} c_i} \quad (2.7)$$

Na Equação 2.7 K_{Li} e c_i são a constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir e a concentração do componente i respectivamente. A Equação 2.7 pode ser substituída na isoterma de adsorção de Gibbs, para obter a seguinte expressão conhecida como a equação de von Szyszkowski, Equação 2.8:

$$\gamma_{eq} = \gamma_0 - RT\Gamma_m \ln(1 + K_L C) \quad (2.8)$$

Onde: γ_0 é a tensão interfacial de uma interface livre de surfatante, γ_{eq} é a tensão interfacial de equilíbrio. Os parâmetros K_L e Γ_m podem ser encontrados ajustando a Equação 2.8 aos dados experimentais de tensão interfacial de equilíbrio.

A principal consideração ao discutir os dados experimentais de tensão interfacial de asfaltenos é a aplicação de uma isoterma apropriada para ditos sistemas. O objetivo da isoterma de adsorção é relacionar a concentração e a composição dos asfaltenos na interface, assim os dados de tensão interfacial de equilíbrio podem ser descritos através de isotermas de adsorção e equações de estado. Por exemplo, as isotermas de Langmuir, Frumkin e Freundlich têm sido amplamente utilizadas para descrever a adsorção de vários compostos tensoativos em interfaces líquido-ar, líquido-líquido e líquido-sólido.

Pradilla *et al.* (2015) estudaram a dinâmica competitiva de adsorção e dessorção de asfaltenos extraídos de um petróleo norueguês, e o desemulsificante Brij®-93, na interface líquido-líquido, com o objetivo de ampliar o conhecimento da estabilidade das emulsões de petróleo. As isotermas de Langmuir e Frumkin foram usadas com sucesso pelos autores para descrever os dados de tensão interfacial que posteriormente permitiram a determinação dos parâmetros de adsorção de equilíbrio (equação de von Szyszkowski) dos asfaltenos e o desemulsificante Brij®-

93. Finalmente os autores concluíram que os modelos empregados são adequados para descrever o processo de adsorção dos asfaltenos.

2.3.8 Efeito do tempo na tensão interfacial

A variação da tensão interfacial com o tempo é definida como tensão interfacial dinâmica, DIFT. Quando uma solução de surfatante, asfaltenos, é colocada em contato com a fase oposta, é necessário um tempo finito para que os surfatantes, se difundam, se adsorvam na interface e alcancem o *equilíbrio* (KUMAR, 2012). Nos processos interfaciais em que as condições de equilíbrio não são atingidas, os processos dinâmicos desempenham um papel importante. A DIFT deve ser considerada ao medir a tensão interfacial, para garantir que os valores de equilíbrio sejam obtidos.

A partir de medidas de DIFT é possível o levantamento de propriedades físico-químicas, além disso, podem ser explicados fenômenos como o comportamento interfacial de asfaltenos em solução, cinética de adsorção na interface, adsorção de equilíbrio, interações moleculares na interface, concentração crítica de nanoagregação, CNAC, difusão, estabilidade de emulsões água em óleo, entre outros. No Quadro 3 são apresentados alguns trabalhos relevantes de soluções de asfaltenos na interface líquido-líquido, utilizando medidas de DIFT.

QUADRO 3. RESUMO DOS ESTUDOS DE ASFALTENOS UTILIZANDO MEDIDAS DE DIFT.

Amostra	Interface	Objeto de estudo	Referência
Asfaleno bruto de petróleo Iraniano	Asfaltenos em tolueno/NaOH	Tensão interfacial de equilíbrio, cinética de adsorção	Sheu <i>et al.</i> , 1992
Asfaleno bruto de petróleo Iraniano	Asfaltenos em tolueno/Ar	Tensão interfacial de equilíbrio, cinética de adsorção	Sheu <i>et al.</i> , 1992
Asfaleno bruto de petróleo Iraniano	Asfaltenos em tolueno/HCl	CMC, tensão interfacial de equilíbrio, cinética de adsorção	Sheu <i>et al.</i> , 1995
Asfaltenos de betumen do Canadá	Asfaltenos em tolueno/NaOH	Cinética de adsorção	Xu, Y. M., 1995
Asfaleno bruto de betumen de	Asfaltenos em tolueno/Água	Tensão interfacial de equilíbrio, cinética de	Yarranton <i>et al.</i> , 2000

Athabasca		adsorção, auto- associação	
Asfalteno bruto de betumen da Venezuela	Asfaltenos em tolueno/ar	Propriedades viscoelásticas	Bauget <i>et al.</i> , 2001
Asfalteno bruto de betumen da Venezuela	Asfaltenos em tolueno, em heptol, mistura heptol-maltenos/água, Triton X-405	Cinética de adsorção em diferentes interfaces	Jerebi <i>et al.</i> , 2002
Asfalteno bruto de cinco petróleos pesados	Asfaltenos dissolvidos em mistura tolueno-tridecano-ciclohexano /água	Concentração de agregação crítica (CAC), Áreas interfaciais	Varadaraj <i>et al.</i> , 2004
Asfalteno bruto de petróleo pesado	Asfaltenos em ciclohexano /água	Rede bidimensional de asfaltenos na interface	Bouriat <i>et al.</i> , 2004
Asfalteno bruto de betumen da Venezuela	Asfaltenos dissolvidos tolueno/solução salina	Propriedades viscoelásticas na interface	Poteau <i>et al.</i> , 2005
Asfalteno bruto de betumen de Athabasca	Asfaltenos em tolueno/Água	Isotermas de adsorção de asfaltenos na interface	Szabó <i>et al.</i> , 2005
Subfrações de asfaltenos procedentes de petróleo norueguês e africano	Subfrações de asfaltenos em tolueno/solução salina	Cinética de adsorção	Fossen <i>et al.</i> , 2007
Óleo proveniente da França	Óleo/solução salina	Propriedades do filme interfacial	Quintero <i>et al.</i> , 2009
Óleo norueguês	Óleo em tolueno /solução salina	Desestabilização de emulsões, CMC	Fan <i>et al.</i> , 2009
Asfalteno bruto de petróleo brasileiro	Asfaltenos em heptol/água	Reologia de cisalhamento interfacial de asfaltenos	Fan <i>et al.</i> , 2010
Asfalteno bruto de petróleo norueguês	Asfaltenos em tolueno/NaCl-CaCl ₂	Cinética de adsorção de nanoagregados de asfaltenos	Rene <i>et al.</i> , 2012
Asfalteno bruto de petróleo norueguês	Asfaltenos em tolueno/NaCl-CaCl ₂	Cinética de adsorção de asfaltenos em tempos longos	Pauchard <i>et al.</i> , 2014
Asfalteno bruto proveniente de petróleo do México, de	Asfaltenos em tolueno/água, solução salina e água artificial de	Solubilidade de asfaltenos em diferentes meios aquosos	Yu <i>et al.</i> , 2014

Alaska e do Canadá	mar		
Asfalteno bruto de petróleo norueguês	Asfaltenos em tolueno/NaCl-CaCl ₂	Geometria do filme interfacial de asfaltenos, adsorção	Zarkar <i>et al.</i> , 2015
Asfalteno bruto de petróleo norueguês, Brij® 93	Asfaltenos em xileno/solução salina	Adsorção e dessorção dinâmica competitiva na interface	Pradilla <i>et al.</i> , 2015
Petróleo ácido e básico	Óleo/água de mar	Efeito da salinidade na interface	Lashkarbolooki <i>et al.</i> , 2016

Na maioria dos trabalhos reportados no Quadro 2, foram utilizados *asfaltenos de diferentes características e origens SEM SER FRACIONADOS*, porém, só o estudo de Fossen *et al.* (2007) reporta medidas de DIFT com subfrações de asfaltenos obtidas pelo método de fracionamento de tratamento com solventes. Esse trabalho pretende caracterizar por tensiometria subfrações de asfaltenos, obtidas por uma metodologia alternativa de adsorção em sílica por coluna de leito fixo, espera-se que uma dessas subfrações se destaque pela formação de emulsões. É importante mencionar que não foi reportado na literatura dados de caracterização por tensiometria de subfrações de asfaltenos obtidas pelo método de adsorção em coluna de leito fixo, será utilizado nesse trabalho.

Por outro lado a adsorção de asfaltenos na interface pode ser explicada por diferentes modelos matemáticos. Os estudos do Quadro 3 apoiaram-se em várias equações para conseguir explicar o comportamento interfacial de asfaltenos, que serão apresentados a seguir.

2.3.9 Modelos de adsorção dinâmica

A adsorção dinâmica é controlada por dois fenômenos: o primeiro é um processo de adsorção e o segundo é principalmente a difusão, com convecção ocasional. Existem duas teorias para tentar descrever a adsorção de surfatantes na interface líquido-líquido (He *et al.*, 2002).

- O modelo controlado por difusão pressupõe o transporte difusivo das moléculas no seio da solução à interface, a taxa desse processo pode ser determinada.

- O modelo controlado pela cinética baseia-se na ligação das moléculas na interface devido às altas barreiras de energia de ativação de adsorção.

Ambos os modelos podem ser descritos por modelos matemáticos.

2.3.9.1 Modelos de adsorção controlada por difusão para asfaltenos na interface

Nos modelos de adsorção controlada por difusão, assume-se que não existe uma barreira da energia de ativação entre a transferência de moléculas de surfatante do seio da solução à superfície.

Sheu *et al.* (1995) utilizaram um modelo cinético que descreve a redução da DIFT, assumiram que esse comportamento é devido à adsorção de asfaltenos e o processo é controlado por difusão. Com essa suposição, a DIFT em função do tempo é descrita pela Equação 2.9:

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{-\sqrt{\beta}t} + \gamma_\infty \quad (2.9)$$

Onde $\gamma(t)$ é a tensão interfacial dependente do tempo, γ_0 é uma constante de proporcionalidade, γ_∞ é a tensão interfacial de equilíbrio e β é um parâmetro cinético que caracteriza a taxa de difusão, sendo seu significado físico diferente da constante de difusão. Segundo os autores, os sistemas estudados não estão no estado de equilíbrio, enquanto a constante de difusão derivada da equação Stokes exige que os sistemas estejam no estado de equilíbrio, assim foi assumido pelos autores que a equação de adsorção de Gibbs é aplicável, portanto, β torna-se um parâmetro equivalente à difusão.

Com esse modelo, Sheu *et al.* (1995) estudaram a cinética de adsorção da interface asfalteno em tolueno/HCl, usando medidas de DIFT a diferentes concentrações e distintos valores de pH da fase aquosa, com base nos resultados a taxa de decaimento seguiu um processo controlado pela difusão. Os autores concluíram que a DIFT é reduzida pela adsorção de asfaltenos na interface, sem importar se a concentração de asfaltenos está abaixo ou acima da CMC. Em dois trabalhos anteriores, os autores caracterizaram a cinética de micelização e adsorção de asfaltenos na interface tolueno/ar (1992) e tolueno/NaOH (1992). Em todos os

casos, os processos cinéticos foram lentos (da ordem de horas) e seguiram um comportamento que é controlado pelo processo de difusão.

Por outro lado o modelo de Ward-Tordai (1941) é amplamente utilizado para determinar a cinética de adsorção, limitado apenas para a difusão do surfatante em direção a uma interface. O modelo explica como as moléculas estão sendo difundidas e posteriormente adsorvidas na interface. Existem dois mecanismos envolvidos nesse modelo. Em primeiro lugar, para tempos curtos, *short-time approximation*, 1000 s, e com uma nova interface, os monômeros adsorvem-se diretamente, portanto, assume-se que cada molécula chega a um local vazio. Em segundo lugar, com as moléculas presentes na interface óleo-água, ocorre a difusão de volta, o que significa que as moléculas que chegam a um local já ocupado retornarão ao seio da solução. Para um tempo curto, *short-time approximation*, a tensão interfacial medida será próxima ao valor do solvente puro; portanto, pode-se supor que a solução é diluída. Quando isso acontece, a isoterma de Henry pode ser aplicada e o coeficiente de difusão é calculado a partir da Equação 2.10:

$$\gamma(t) = \gamma_0 - 2nRTc_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2.10)$$

Nesta equação, D é o coeficiente de difusão da molécula adsorvente (asfaltenos), γ_0 é a tensão interfacial do solvente puro e c_0 é a concentração dos asfaltenos na solução. Uma aproximação a tempo longo, *long-time approximation*, da Equação 2.10 torna-se válida quando o processo de adsorção está próximo do equilíbrio, Equação 2.11:

$$\gamma(t) = \gamma_{eq} + \frac{RT\Gamma^2}{C} \left(\frac{\pi}{4Dt} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Na equação 2.11 γ_{eq} é a tensão interfacial de equilíbrio, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, e Γ é a cobertura de asfaltenos na superfície.

Vários pesquisadores estudaram a cinética de adsorção de asfaltenos em tempos curtos e longos (Equações 2.10 e 2.11) a partir dos dados experimentais de DIFT na interface óleo/água. Yarranton *et al.* (2000) utilizaram um modelo de adsorção de tempo curto, *short-time approximation*, para estudar a interface asfaltenos em tolueno/água. De acordo com os resultados o modelo conseguiu ajustar-se bem com os dados experimentais. Finalmente os autores concluíram que o processo de difusão é lento. Pradilla *et al.* (2015) determinaram os coeficientes de difusão de asfaltenos extraídos de petróleo norueguês, a partir do método de aproximação de tempo curto, *short-time approximation*, e os asfaltenos estudados mostraram um coeficiente de difusão muito baixo (na ordem de grandeza de 10^{-15} a 10^{-17} m²/s). Portanto os autores concluíram que isso pode ser um indicativo que o mecanismo de adsorção não é controlado por difusão. Quintero *et al.* (2009) também concluíram que a adsorção de asfaltenos na interface não é puramente controlada pelo processo de difusão molecular.

Rene *et al.* (2013) a partir de diferentes concentrações de asfaltenos e diferentes viscosidades de solvente encontraram que a redução da DIFT em tempos curtos é controlada por difusão, as moléculas de asfaleno nessa etapa estão presentes como monômeros. Porém em concentrações maiores a 80 ppm, aparecem como estruturas maiores em forma de agregados, evidenciado por análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Dispersão de Luz Dinâmica (DLS), assim em tempos mais longos, a cinética de redução da DIFT é mais lenta e não é controlada por difusão. Pauchard *et al.* (2014) estudaram a adsorção de tempo longo considerando uma transição entre a adsorção controlada por difusão (em tempos curtos) e uma cinética controlada por não-difusão (barreira de adsorção) em tempos longos. Em tempos curtos os monómeros e não nanoagregados (os autores relataram uma concentração crítica de nanoagregação, CNAC de 200 ppm) são adsorvidos criando uma monocamada. Posteriormente, os efeitos de impedimento estérico retardam a adsorção. A adsorção diminui e pode ser modelada por adsorção sequencial aleatória (RSA). Os modelos de RSA (Random Sequential Adsorption) descrevem processos em que átomos ou moléculas adsorvem sequencialmente em um substrato formando monocamadas. No modelo RSA "padrão" o substrato inicial está vazio e as partículas incidem sequencialmente em posições aleatórias. Se todas as posições que a partícula ocupará no substrato

estiverem livres, ela adsorve, mas se pelo menos uma posição estiver ocupada, a partícula incidente é rejeitada. O modelo considera barreiras de adsorção e processos como difusão ou dessorção que permitem que o modelo se torne mais realista.

2.3.9.2 Modelo de controle cinético mono-exponencial para asfaltenos na interface líquido-líquido.

Os modelos qualitativos e quantitativos da cinética de adsorção para vários surfatantes e polímeros foram descritos por Dukhin (1995). Em geral a adsorção de surfatante não iônico é controlada por difusão, mas para surfatantes iônicos, o processo é controlado por uma barreira de energia livre na interface. Isso acontece porque o potencial da superfície atua como uma barreira de adsorção para as moléculas adicionais de surfatante, à medida que tentam acumular-se na interface.

Vários autores descreveram com sucesso o modelo controlado por difusão para a adsorção de asfaltenos em tempos curtos menores a 1000 s (YARRANTON *et al.*, 2000; RENE *et al.*, 2013; PAUCHARD *et al.*, 2014; PRADILLA *et al.*, 2015). Porém de acordo com Hunzel *et al.* (1988), o processo é controlado por uma barreira de energia livre situada na interface.

Jerebi *et al.* (2002) mencionaram que o comportamento das moléculas de asfalto na interface água/óleo pode ser explicado como a difusão das mesmas do seio da solução em direção à interface. Isso acontece **só** nos estágios iniciais do processo de adsorção. Esse comportamento é muito semelhante ao observado para a adsorção de proteínas, reportado por Serrien *et al.* (1992). Portanto, o processo pode ser descrito por um modelo mono-exponencial (Equação 2.12)

$$\gamma(t) = \gamma_e + (\gamma_0 - \gamma_e) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.12)$$

Onde τ indica o tempo de reorganização das moléculas de asfalto na interface, sendo conhecido como tempo característico ou tempo de relaxamento, γ_e é a tensão interfacial de equilíbrio e a Equação 2.12 vem de um mecanismo de rearranjo.

Jerebi *et al.* (2002) encontraram que quando os asfaltenos se adsorvem em interfaces líquidas, após o rápido passo de difusão inicial das moléculas em direção à interface, ocorre uma longa reorganização e uma construção progressiva de multicamadas. Determinaram que aumentando a concentração de asfaltenos, a adsorção torna-se mais rápida, e concluíram que o equilíbrio é atingido mais rapidamente a concentrações mais altas de asfaltenos dissolvidos em *bons solvantes*.

Para explicar a definição de *bons solvantes* os autores avaliaram a variação de τ com a concentração de asfaltenos em solventes como tolueno e a mistura tolueno-heptano (heptol). τ diminuiu com o aumento da concentração de asfaltenos dissolvidos em tolueno, possivelmente sendo um mecanismo de difusão quem controlou o processo. Em contraste, τ aumentou com a concentração de asfaltenos no caso do heptol. Portanto heptol não foi um bom solvente para os asfaltenos. Segundo os autores é cada vez mais difícil acomodar uma grande quantidade de moléculas de asfalto na interface quando a concentração está aumentando. Para solventes que não são bons para os asfaltenos, os autores argumentaram que as interações entre as moléculas são atraentes, estas tendem a agrupar-se em agregados de asfaltenos, o tamanho aumenta quando a concentração aumenta; portanto os tempos característicos correspondentes para reorganizar-se devem aumentar. Concluíram que o inverso deve ocorrer se as interações forem repulsivas, ou menos atraentes, no caso dos *bons solvantes* como o tolueno.

Quintero *et. al.* (2009) encontraram que o modelo mono-exponencial, utilizado para ser ajustado aos dados experimentais de DIFT, não encaixou perfeitamente na curva de decaimento. isso foi associado à existência de vários tipos de processos de adsorção dos asfaltenos. Cinco anos antes, Bouriat *et al.* (2004) evidenciaram que o modelo mono-exponencial não se encaixa com precisão para esse tipo de sistemas, levando a considerar que os tempos de relaxamento mais curtos correspondem ao processo de difusão de asfaltenos do seio da solução à interface, e os tempos mais longos estão relacionados ao rearranjo das moléculas para a formação de um filme interfacial. Para os autores um modelo multi-exponencial em várias etapas, explicaria melhor os ditos fenômenos. Em 2002 Jerebi e colaboradores indicaram que o processo de relaxamento não é puramente mono-exponencial.

Poteau *et al.* (2005), mostraram que o pH tem uma forte influência nas propriedades interfaciais dos asfaltenos dissolvidos em tolueno, já que os grupos funcionais dos asfaltenos tornam-se carregados, aumentando sua atividade interfacial. Assim a interação entre asfaltenos e naftenos facilita o arranjo molecular na interface. Como os asfaltenos são moléculas anfifílicas por possuir uma parte polar torna-os mais ativos e acumulam-se mais facilmente na interface quando são carregados. De acordo com os resultados o parâmetro τ indicou que os tempos de relaxamento são muito longos e não podem ser explicados pela difusão senão por uma possível barreira de adsorção. Concluíram que nos sistemas estudados τ e a tensão interfacial são máximos a pH neutro

Em 2014, Yu e colaboradores trabalharam com asfaltenos em diferentes meios aquosos, com o objetivo de avaliar a influência da salinidade na interface. Os resultados obtidos mostraram claramente que o sal causa um aumento da concentração dos asfaltenos na interface, o que era esperado, devido à natureza polar de alguns componentes dos asfaltenos. Por outro lado os autores argumentaram que a diminuição de τ com o aumento da concentração dos asfaltenos correlaciona-se com uma maior atividade interfacial de "equilíbrio". Segundo Yu e colaboradores, τ é uma medida do comportamento cinético e capacidade dos asfaltenos para reorganizar-se na interface, e um menor valor de τ significa que a difusão e o rearranjo da interface acontecem mais rapidamente, portanto os efeitos difusivos devem ser menos importantes. Finalmente foi mostrado que a DIFT não é constante com a variação da temperatura, e diminui linearmente.

2.3.9.3 Modelos de controle cinético bi-exponencial para asfaltenos na interface líquido-líquido.

Os dados experimentais de DIFT podem ser ajustados a um modelo cinético bi-exponencial, com o objetivo de derivar as constantes de decaimento b e d . A Equação 2.13 de decaimento bi-exponencial, contém quatro parâmetros, ajustou-se bem às curvas experimentais em sistemas de asfaltenos na interface água-óleo. O modelo foi aplicado por vários autores (FOSSEN *et al.*, 2007; QUINTERO *et al.*, 2009; FAN *et al.*, 2009; FAN *et al.*, 2010) para obter informações relevantes do comportamento interfacial dos asfaltenos.

$$\gamma(t) = ae^{-bt} + ce^{-dt} \quad (2.13)$$

Na equação 2.13 $\gamma(t)$ é a tensão interfacial em função do tempo, t . A soma das constantes a e c , conhecida como população inicial, é o valor da tensão interfacial no tempo zero. As constantes de decaimento b e d descrevem a taxa na qual a tensão interfacial decai. A decadência rápida é descrita pela constante de decomposição b enquanto a decadência mais lenta é descrita pela constante de decaimento d .

Fossen *et al.* (2007) caracterizaram por medidas de DIFT subfrações de asfaltenos de petróleo norueguês e do norte da África na interface água-óleo. Os estudos revelaram formas diferentes das curvas de decaimento da DIFT para o asfalto bruto e suas subfrações. De acordo com os resultados obtidos a tensão interfacial não atingiu o equilíbrio, mesmo após de 12h de experimentos para cada um dos sistemas estudados. Uma função de decaimento bi-exponencial foi adequada pelos autores aos dados experimentais das curvas de decaimento. Concluíram que o bom ajuste da função de decaimento bi-exponencial foi devido à dependência do tempo de diminuição da tensão interfacial, representada pela difusão das moléculas de asfalto à interface e uma posterior organização das mesmas na interface. Quintero *et al.* (2009) explicaram que o tempo característico da decadência lenta d , associado ao rearranjo dos asfaltenos na interface é maior do que o parâmetro τ , modelo mono-exponencial, e o parâmetro b de decadência rápida foi associado a um processo de difusão molecular.

A mudança dos parâmetros b e d variando a concentração de asfaltenos foi avaliada por Fan *et al.* (2010). Com o aumento da concentração d apresentou uma tendência a aumentar, o que pode indicar um processo de reorganização mais longo na interface devido à formação de multicamadas. Por outro lado b teve uma tendência decrescente, atribuída a uma difusão mais rápida.

Um ano antes Fan *et al.* (2009) estudaram a interface óleo bruto/solução salina, para avaliar a adsorção competitiva de asfaltenos e resinas presentes no petróleo e encontraram que a decadência rápida b acontece pelos mecanismos de difusão e adsorção das resinas do seio da solução à interface, devido a que as resinas têm menor massa molar e, portanto, uma maior atividade interfacial em

comparação com os asfaltenos. A constante de decaimento lento, d , foi atribuída à adsorção de asfaltenos, moléculas com maior massa molar, na interface, consequência das interações com as resinas, posteriormente uma reorganização das moléculas para a formação de um filme rígido e provavelmente multicamadas. Fan e colaboradores, 2009, concluíram que o processo de relaxamento dos asfaltenos na interface água-óleo pode ser consequência de diferentes mecanismos: difusão, barreiras de adsorção/dessorção, reorganização estrutural e transferência de massa ao seio da solução.

Nas interfaces água/óleo, em geral o comportamento típico da curva do gráfico de tensão interfacial vs tempo é uma queda rápida da DIFT, seguido por uma diminuição contínua e lenta, isso na ordem de várias horas. Dois regimes de tempo podem ser observados: o primeiro em tempos curtos, aproximadamente inferior a 1000 s, devido à difusão e o segundo em tempos longos, superior a 1000 s, devido a um rearranjo da interface, ou barreira de adsorção. Nas referências citadas anteriormente, foram utilizados asfaltenos de diferentes origens SEM SER FRACIONADOS, com exceção do trabalho de Fossen *et al.* (2007), no qual utilizou asfaltenos fracionados pelo método de tratamento com solventes.

Neste trabalho, será utilizado um *novo método* para separar asfaltenos em diferentes subfrações por coluna de leito fixo a partir da adsorção em sílica. Essa metodologia é uma evolução de dois trabalhos anteriores, o de Nascimento *et al.* (2016) utilizando sílica em um sistema em batelada, e o trabalho de Subramanian *et al.* (2017) utilizando carbonato de cálcio, em coluna de leito fixo. Assim acredita-se que, ao separar os asfaltenos em diferentes subfrações, uma delas deve apresentar um comportamento que se destaque, *sendo a responsável pela estabilidade de emulsões água-óleo*. Essas subfrações serão caracterizadas por estudos de tensiometria, serão obtidos dados de DIFT da interface solução salina/óleo. Posteriormente para explicar os dados experimentais de DIFT obtidos serão avaliados modelos cinéticos e de adsorção citados na revisão da literatura (item 2.3.9) e levantadas propriedades físico-químicas das subfrações na interface água-óleo, para explicar melhor os fenômenos como a adsorção e a difusão interfacial a partir desses dados. Ao comparar as propriedades de cada uma das subfrações aumentará a compreensão do comportamento dos asfaltenos na interface líquido-líquido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados asfaltenos de petróleo brasileiro PB, doado pelo CENPES/Petrobrás, Brasil, e petróleo norueguês PN cedido pela empresa Statoil, Noruega. Os asfaltenos foram extraídos de ambos os petróleos por precipitação, posteriormente fracionados por coluna de leito fixo em partículas de sílica e finalmente as subfrações obtidas foram caracterizadas por tensiometria, Figura 12.

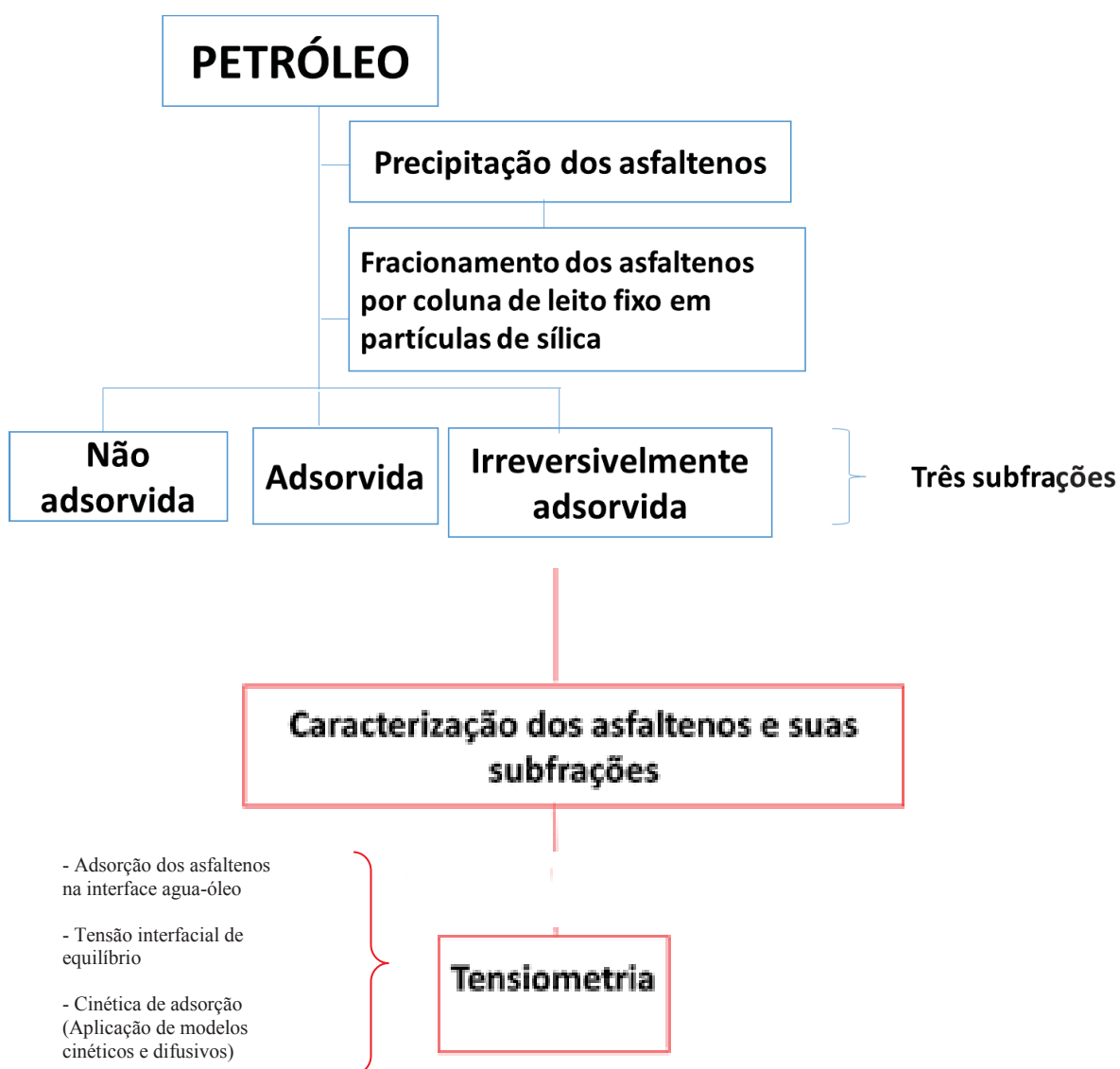


FIGURA 12. ETAPAS DO PROJETO DE PESQUISA.

3.1 PETRÓLEO

Na tabela 2 são apresentadas as principais características dos petróleos utilizados nesse trabalho. Para o petróleo PN, foram realizadas análises de titulação Karl-Fischer e HPLC, para determinar a quantidade de água e a composição SARA respectivamente, ambas as análises foram feitas no laboratório Ugestald (NTNU). Pradilla *et al.* (2016) reportaram os resultados dessas análises. Por outro lado, Nascimento *et al.* (2016) realizaram análises de densidade e viscosidade no laboratório de emulsões, Emultec (UFPR), para o Petróleo brasileiro PB. De acordo com os °API encontrados os petróleos foram classificados em: Petróleo PN – pesado e Petróleo PB – médio.

TABELA 2. CARACTERISTICAS DOS PETRÓLEOS.

Parâmetro		Petróleo PN	Petróleo PB
Densidade a 15 °C (g/cm ³)		0,939	0,8899
°API		19,2	27,5
Viscosidade a 15 °C (mPa.s)		471	133,62
Viscosidade a 60 °C (mPa.s)		31	21,26
SARA	Saturados (wt %)	37,4	62,9
	Aromáticos (wt %)	44,1	18,4
	Resinas (wt %)	16,1	16,38
	Asfaltenos (wt %)	2,5	2,32

FONTE: NASCIMENTO *ET AL.* (2016)

3.2 REAGENTES

Foram utilizados os seguintes reagentes durante a realização deste trabalho: n-hexano (PA Vetec); tolueno, (Sigma Aldrich 99,8%); tetrahidrofurano (VWR > 99,7%); clorofórmio (Merck > 97%); hidróxido de sódio (Sigma Aldrich > 99%); Xileno (PA Neon 99,9%), água ultra-pura e cloreto de sódio (NaCl, > 97%, Neon).

3.3 PARTÍCULA – ADSORVENTE

Foi utilizado como adsorvente a sílica pirogênica hidrofílica – Aerosil® 200 obtida da Evonik Industries AG na Alemanha. Nascimento *et al.* (2016), determinaram as características de área superficial específica pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) e as características de poros, reportadas na tabela 3.

TABELA 3. CARACTERÍSTICAS DE ÁREA SUPERFICIAL E DE POROS DO AEROSIL 200.

Características	Valores
Área superficial específica BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	193 ± 8
Área dos mesoporos ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	576
Área dos microporos ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	223
Volume dos mesoporos ($\text{cc}.\text{g}^{-1}$)	0,085
Volume dos microporos ($\text{cc}.\text{g}^{-1}$)	0,013
Tamanho médio dos mesoporos (Å)	15,4
Tamanho médio dos microporos (Å)	9,7

FONTE: NASCIMENTO *ET AL.* (2016)

3.4 METODOLOGIA

3.4.1 Procedimento para a precipitação dos asfaltenos

Os asfaltenos foram extraídos através da precipitação com n-hexano (PA Vetec). O petróleo foi aquecido até 60 °C em uma estufa (N480, Nova Ética) por 1 hora. Posteriormente foram adicionados para cada 4 g de petróleo 160 mL de n-hexano PA, (proporção 1:40). Cada amostra foi agitada por 24 horas. Depois da agitação, os asfaltenos foram separados dos maltenos através de uma filtração com

uma membrana de acetato de celulose de 0,45 μm de tamanho do poro e 47 mm de diâmetro da Sartorius Stedium (Figura 13). Durante a filtração realizou-se uma etapa de lavagem dos asfaltenos com solvente a 60 °C. Finalmente, os asfaltenos foram secos em um dessecador com sílica-gel por sete dias. Para determinar a quantidade de asfaltenos obtida durante a precipitação foi utilizado o método de gravimetria.

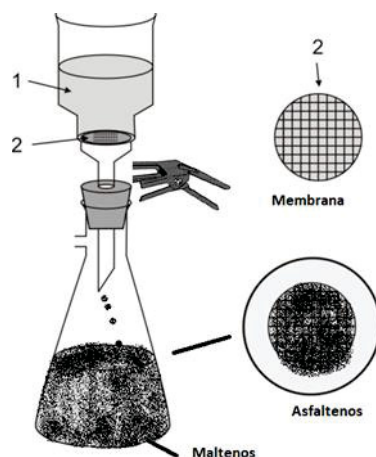


FIGURA 13. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO PARA A OBTENÇÃO DOS ASFALTENOS.

A precipitação dos asfaltenos com n-hexano foi realizada no LACAUT (Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – UFPR – Curitiba / PR) para os dois petróleos PN e PB. Na Figura 14 é apresentado um esquema da obtenção dos asfaltenos conforme a metodologia descrita por Hannisdal *et al.* (2005):

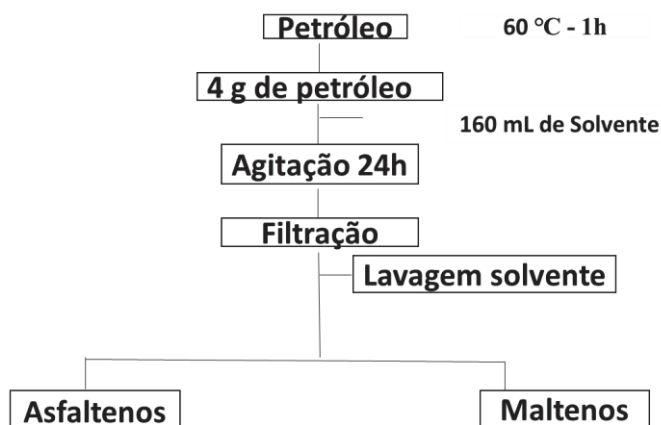


FIGURA 14. PROCEDIMENTO PARA A OBTENÇÃO DOS ASFALTENOS.

3.4.2 Procedimento do Fracionamento dos asfaltenos por coluna de leito fixo em partículas de sílica

O fracionamento dos asfaltenos em partículas de sílica por coluna simula um leito fixo. Basicamente o princípio dessa operação unitária é o escoamento de um fluido através de leitos de partículas. A fase fluida escoar através de uma fase sólida particulada, fase sólida estacionária. Um dos principais objetivos de um leito de partículas é promover o contato íntimo entre as fases envolvidas no processo, a fase líquida com a fase estacionária. Em um leito fixo o fluido passa através de um leito de partículas em baixas velocidades, apenas percolando através dos espaços vazios existentes entre as partículas estacionárias. (GEANKOPLIS, 1993).

O fracionamento dos asfaltenos foi realizado com o objetivo de separá-los em três subfrações diferentes: uma não-adsorvida, F_1 , uma adsorvida, F_2 e uma irreversivelmente adsorvida na sílica, F_3 .

Preparo da coluna. Para o procedimento foram utilizadas colunas de vidro com um diâmetro interno de 35 mm e 600 mm de altura, com torneira de PTFE. O preparo da coluna foi feito adicionando-se lã de vidro como suporte e 2,4 g de sílica. A fase sólida estacionária na coluna foi formada pelo triplo de massa de sílica correspondente à quantidade máxima, $q_{máx}$, de asfaltenos que o adsorvente é capaz de reter. Essa quantidade foi determinada por Nascimento *et al.* (2016), para um fracionamento de asfaltenos em batelada, cujo objetivo foi obter duas subfrações em iguais quantidades 50/50 %.

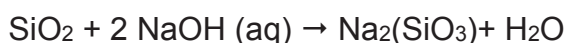
Solução de asfaltenos. Foi preparada uma solução de asfaltenos em tolueno com uma concentração de 4 g.L^{-1} , usando uma massa inicial de 0,50 g de asfaltenos e 125 mL de solvente, posteriormente a solução foi deixada no banho sônico por 30 minutos para garantir que todos os asfaltenos fossem dissolvidos. Os valores das concentrações e volumes utilizados foram baseados no trabalho de Nascimento, *et al.* (2016).

Subfração não-adsorvida, F_1 . A solução de asfaltenos, fase fluida no sistema de leito fixo, foi colocada dentro da coluna, tendo escoamento a uma baixa velocidade até entrar em contato com a sílica, fase estacionária. A fase líquida, saindo por gravidade é formada pelo asfaleno não adsorvido, que foi recolhido em um frasco Schott de 250 mL. Quando toda a fase líquida saiu da coluna, adicionou-

se mais 80 mL de tolueno na coluna para garantir que toda a parte não adsorvida, F₁, fosse removida nessa etapa do processo. Visualmente o processo parou quando as gotas que saíram da coluna tinham uma cor marrom clara, indicando o fim dessa etapa do procedimento.

Subfração adsorvida, F₂. Para garantir a dessorção dos asfaltenos da fase sólida estacionária foi utilizado 125 mL do solvente tetrahidrofurano, THF. A subfração, correspondente à fase líquida adsorvida pela sílica, foi recolhida em um frasco Schott de 250 mL. Quando toda a fase líquida saiu da coluna, adicionou-se mais 80 mL de THF na coluna, para garantir que toda a parte adsorvida, F₂, fosse removida nessa etapa do processo. Visualmente o processo parou quando as gotas que saíram da coluna tinham uma cor transparente, indicando o fim da dessorção.

Subfração irreversivelmente adsorvida, F₃. Na coluna foi verificada presença de asfaltenos irreversivelmente adsorvidos na sílica. A fase sólida estacionária foi retirada da coluna com uma solução de hidróxido de sódio 1 m.mol e colocada em uma mistura de: 125 mL de THF e 125 mL de clorofórmio. A seguir, a mistura foi deixada em agitação magnética durante 24 horas. Posteriormente foi colocada no decantador com o objetivo de separar as duas fases: orgânica e uma fase aquosa. A sílica reage com a base de acordo com a seguinte reação:



Assim os asfaltenos solubilizaram-se em THF. O clorofórmio foi adicionado para garantir que todos os asfaltenos em solução ficassem na fase orgânica.

Dessa forma foi possível recuperar praticamente todo o asfalto inicial em três subfrações distintas: não-adsorvida, F₁, adsorvida, F₂, e irreversivelmente adsorvida, F₃.

A análise gravimétrica foi utilizada para determinar a massa das três subfrações de asfaltenos, as quais previamente foram concentradas no rotaevaporador e colocadas em cadinhos de porcelana no dessecador com sílica-gel. O fracionamento foi realizado no LACAUT, Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – UFPR – Curitiba / PR, para os asfaltenos dos dois petróleos PN e PB. A Figura 15 mostra o procedimento descrito anteriormente.

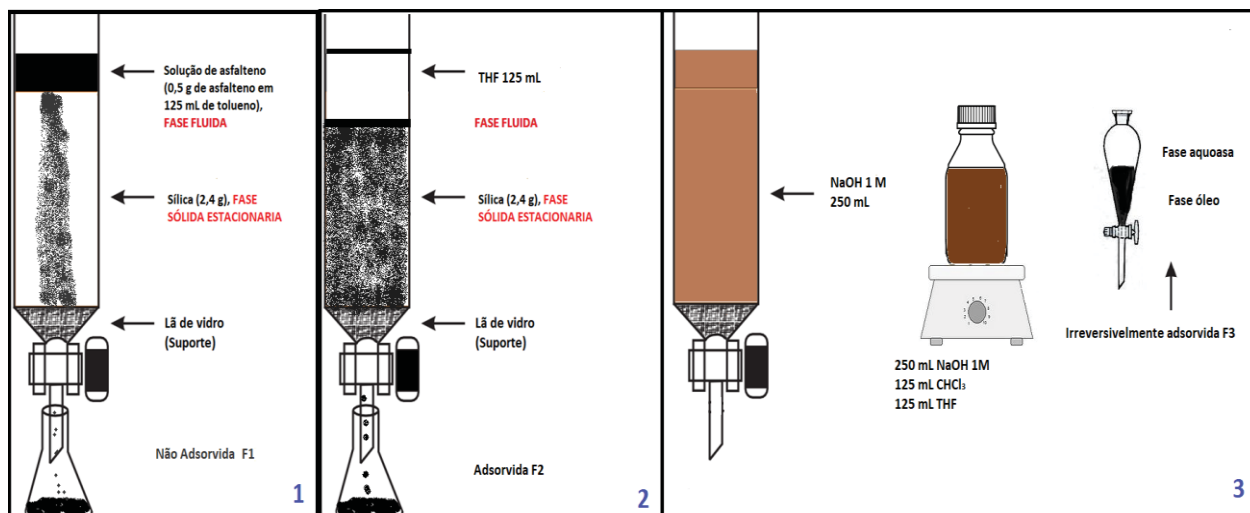


FIGURA 15. ETAPAS DO FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS. 1) ETAPA DA OBTENÇÃO DA SUBFRAÇÃO NÃO-ADSORVIDA, F₁. 2) ETAPA DA OBTENÇÃO DA SUBFRAÇÃO ADSORVIDA, F₂. 3) ETAPA DA OBTENÇÃO DA SUBFRAÇÃO IRREVERSIVELMENTE ADSORVIDA, F₃.

3.4.3 Caracterização das subfrações de asfaltenos por tensiometria

Foram caracterizadas por tensiometria as frações inteiras e as subfrações de asfalto brasileiro e norueguês, em tensiômetro KRUSS, modelo K-100C, FIGURA 16. Uma vez que as amostras eram pouco viscosas, foi utilizado o método do anel Du Noüy, indicado para esse tipo de sistemas. O objetivo dessa caracterização foi avaliar o comportamento interfacial das frações inteiras e as subfrações de asfaltenos na interface água-óleo. Portanto foi necessário o preparo da fase óleo e a fase aquosa.

Preparo da fase óleo. Para cada um dos sistemas, foram preparadas soluções de asfaltenos em xileno, com três diferentes concentrações: 1,0 g/L, 0,65 g/L e 0,30 g/L. Foi trabalhado com essas concentrações devido a que a quantidade das subfrações obtidas foi na ordem de 0,05 g para a F₃, irreversivelmente adsorvida, tendo como limite máximo a concentração de 1,0 g/L. A seleção do solvente xileno foi devido a que é menos tóxico do que o tolueno, além disso tem sido utilizado por outros grupos de pesquisa como Pradilla *et al.* (2014). Depois as soluções foram submetidas a um banho ultrassônico por 30 minutos, para garantir que todos os asfaltenos estivessem dissolvidos no xileno e evitar a formação de precipitados.

Preparo da fase aquosa. Para representar de maneira aproximada a salinidade da água de produção, foi preparada uma solução aquosa de água deionizada com cloreto de sódio, na concentração de 3,5 % em massa.

Medidas de tensão interfacial. A seguir, foi medida a variação da tensão interfacial, ao longo do tempo, de interface asfaltenos em xileno/solução salina, para cada um dos sistemas. As análises de tensão interfacial requereram volumes grandes de amostra, 38 mL da fase óleo e 38 mL da fase aquosa, para cada análise. Por outro lado, foi necessário reportar as densidades de ambas as fases em uma temperatura de referência. A solução de asfaltenos em xileno foi definida como o líquido de baixa densidade e a solução salina como o líquido de alta densidade. Sabendo que a massa de asfaltenos na solução é pequena foi considerado que a densidade das soluções era equivalente à densidade do xileno. No caso do líquido de alta densidade, a solução salina por conter uma baixa quantidade de cloreto de sódio, foi considerada a densidade da água. Finalmente para cada análise, as medidas de tensão interfacial foram deixadas por 3 h e fizeram-se duplicatas, para garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais. A realização dos experimentos levou-se a cabo no laboratório EMULTEC, Laboratório de Emulsões – UFPR – Curitiba/PR.



FIGURA 16. TENSÍMETRO UTILIZADO NESSE TRABALHO. FONTE: KRÜSS, 2018.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção são apresentados os resultados e discussões da extração dos asfaltenos com n-hexano, assim como os resultados do fracionamento em coluna de leito fixo, posteriormente são mostradas as medidas de tensão interfacial dinâmica, DIFT, para asfaltenos sem fracionar e as subfrações, a partir dessas medidas foram ajustados parâmetros físico-químicos.

4.1 RESULTADOS OBTIDOS DO PETRÓLEO BRASILEIRO E DO PETRÓLEO NORUEGUÊS.

4.1.1 Extração dos asfaltenos por precipitação

O procedimento da extração de asfaltenos, item 3.4.1, foi reproduzido 92 vezes para o petróleo norueguês, PN e 160 vezes para o petróleo brasileiro, PB. Desse modo foram quantificados por gravimetria os rendimentos da precipitação dos asfaltenos de petróleo norueguês e petróleo brasileiro a partir da adição de n-hexano como precipitante, os resultados são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4. RENDIMENTOS DA PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS COM N-HEXANO

Petróleo Repetições, n	Petróleo brasileiro, PB 92	Petróleo norueguês, PN 160
%	2,39 ± 0,13	2,87 ± 0,09

FONTE: O AUTOR, 2018.

Os valores reportados na tabela 4 do PB são similares com os rendimentos encontrados por Nascimento *et al.* (2016), $2,32 \pm 0,28$. O PN apresentou um rendimento superior frente ao PB. Alguns autores como Alboudwarej *et al.* (2003) e Akbarzadeh *et al.* (2005) tentaram melhorar o rendimento da precipitação dos asfaltenos com diferentes solventes, concluíram que em geral, a precipitação de

asfaltenos decresce na ordem de $C5 > C6 > C7 > C8 > C10$. Porém fizeram ênfase em algumas condições no procedimento de precipitação que podem modificar o rendimento: a pureza do precipitante, as condições de temperatura e pressão, assim como o tipo de membrana utilizada. A natureza dos petróleos foi determinante nessa etapa, já que o PN contém uma maior quantidade de asfaltenos do que o PB evidenciado nos rendimentos.

4.1.2 Fracionamento dos asfaltenos por coluna de leito fixo.

Os rendimentos (quantificados por gravimetria) do fracionamento para as diferentes subfrações de asfaltenos são apresentados na Tabela 5 para ambos os petróleos.

TABELA 5. BALANÇO MÁSSICO DAS SUBFRAÇÕES DE ASFALTENOS DO PB E O PN.

Rendimento (%)	PETRÓLEO	
	Petróleo brasileiro,	Petróleo norueguês,
	PB	PN
Repetições, n	20	19
Não-adsorvida, F_1	$51,79 \pm 0,45$	$53,26 \pm 0,21$
Adsorvida, F_2	$34,12 \pm 0,79$	$37,12 \pm 0,23$
Irreversivelmente adsorvida, F_3	$9,03 \pm 0,33$	$8,76 \pm 0,19$
Total	$94,94 \pm 1,57$	$99,14 \pm 0,63$

FONTE: O AUTOR, 2018.

O procedimento do fracionamento de asfaltenos, item 3.4.2, foi reproduzido 19 vezes para o PN e 20 vezes para o PB. De acordo com a tabela 5, os resultados encontrados mostraram que praticamente todos os asfaltenos inicialmente adicionados foram recuperados em uma das três subfrações propostas: Não adsorvida, F_1 , Adsorvida, F_2 e Irreversivelmente Adsorvida, F_3 . Para ambos os petróleos praticamente mais do 50 % da fração inteira vai para a F_1 , Não Adsorvida na sílica, aproximadamente 35 % para a F_2 , Adsorvida na sílica, e menos do 10 % está formada pela F_3 , irreversivelmente adsorvida na sílica. O tratamento com NaOH

proposto mostrou-se eficaz na recuperação dos asfaltenos irreversivelmente adsorvidos. Nascimento *et al.* (2016), para subfrações de PB, encontraram rendimentos menores que 91 % a partir de um fracionamento em batelada, de acordo com esse valor foi evidente uma maior perda de matéria. Esse método tem mais etapas (envolve mais uma etapa de centrifugação), comparado com o fracionamento para um sistema de leito fixo. Assim resulta mais eficiente o fracionamento dos asfaltenos por coluna, obtendo-se um maior rendimento, maior que 99 % para petróleo norueguês, portanto pode se afirmar que existiu uma menor perda de matéria durante o processo. Dessa forma pode-se concluir que a metodologia de fracionamento em coluna de leito fixo apresentou boa reprodutibilidade e com um rendimento de quase 100 % para o petróleo norueguês e um 95 % para o petróleo brasileiro.

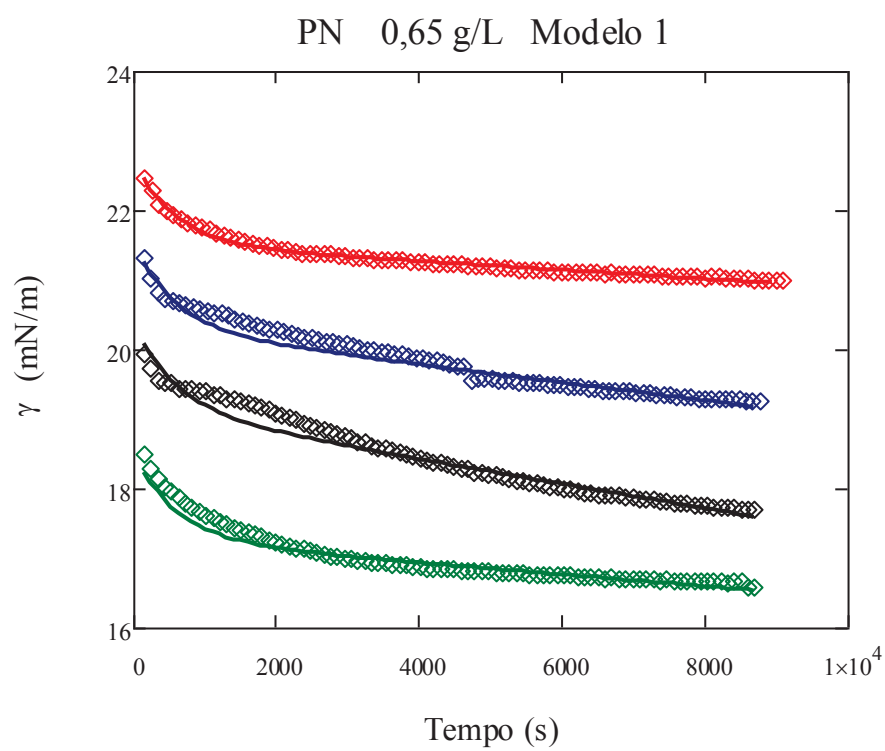
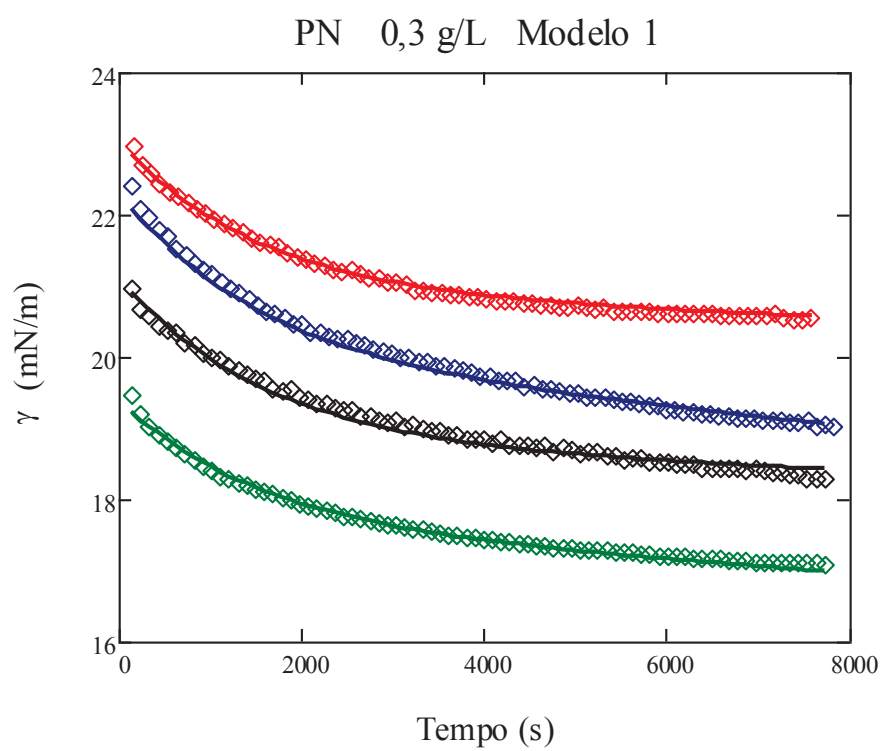
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUBFRAÇÕES DE ASFALTENOS. PN

A seguir são apresentados os resultados do petróleo norueguês, PN e posteriormente os resultados do petróleo brasileiro, PB.

4.2.1 DIFT das subfrações de asfaltenos do PN. Modelos cinéticos.

Foram determinadas medidas de DIFT para asfaltenos de petróleo norueguês bruto (PN₁) e suas três subfrações dissolvidas em xileno, em contato com solução salina, isso para três diferentes concentrações. Para cada sistema as medidas foram realizadas em duplicatas. A Figura 17 apresenta as curvas de decaimento da DIFT para cada um dos sistemas. Um modelo de decaimento bi-exponencial (Equação 2.13) foi ajustado aos dados experimentais para derivar as constantes a , b , c , e d .

$$\gamma(t) = ae^{-bt} + ce^{-dt} \quad (2.13)$$



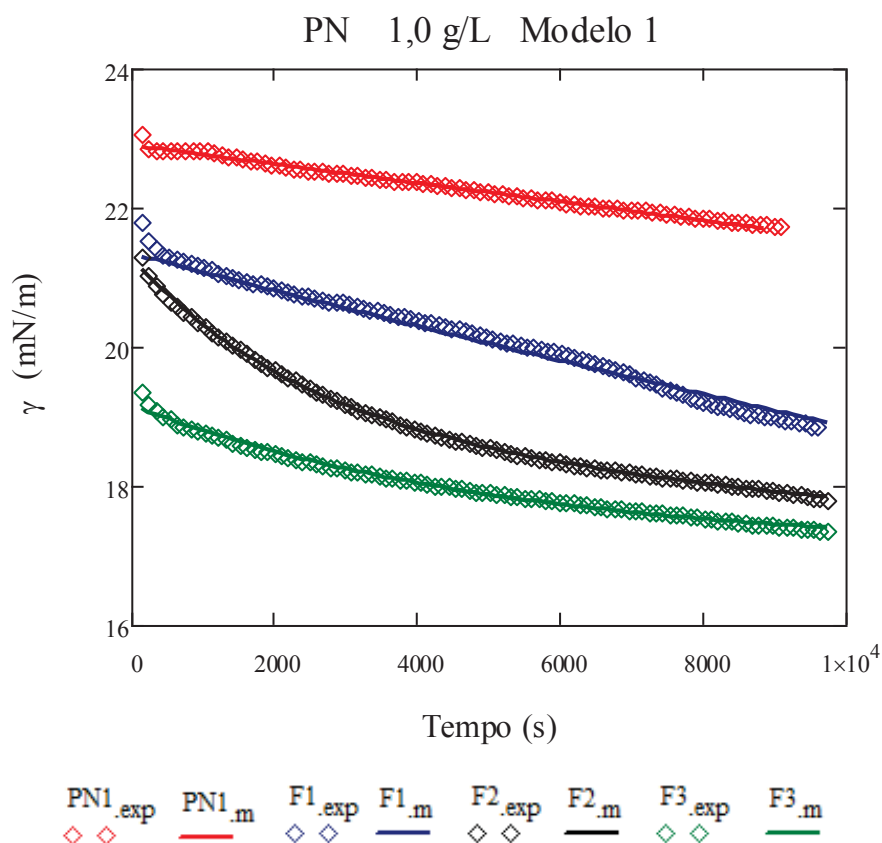


FIGURA 17. MEDIDAS DE DIFT PARA ASFALTENO NORUEGUÊS E SUAS SUBFRAÇÕES EM XILENO/SOLUÇÃO SALINA, EM TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM O MODELO 1, EQUAÇÃO 2.13.

Após 3h de monitoramento da DIFT para todas as concentrações foi encontrado um comportamento semelhante na faixa de redução da tensão interfacial ao longo do tempo. No final do tempo de medição, a tensão interfacial diminui em torno de 4,0 mN/m para a F₂ e F₃ e cerca de 2,5 mN/m para a PN₁ e F₁. Para as três concentrações o valor da DIFT apresentou o seguinte padrão em ordem decrescente: PN₁ > F₁ > F₂ > F₃. A forma das curvas de decaimento para os quatro sistemas foi semelhante comparando cada uma. Os resultados do presente trabalho mostraram que o valor inicial das medidas da tensão interfacial varia em torno de 1,0 mN/m entre cada amostra. Em cada uma das três concentrações estudadas a fração inteira PN₁ apresentou um valor inicial maior (23 mN/m), seguida da subfração não-adsorvida F₁ (22 mN/m), a subfração adsorvida, F₂ (22 mN/m), e a subfração irreversivelmente adsorvida, F₃ (20 mN/m) respectivamente. A forma das curvas de

decaimento apresentou um comportamento típico dos sistemas estudados, primeiramente foi observada uma queda da DIFT significativa nos primeiros 1000 segundos, seguida de uma queda lenta quase linear. Este comportamento foi mais evidente para as concentrações de 0,30 g/L e 0,65 g/L. Por outro lado, existe uma clara diferença na forma das curvas de decaimento para as soluções de asfaltenos mais concentradas, 1,0 g/L, principalmente na subfração não-adsorvida, F₁ e a subfração adsorvida, F₂. Essas últimas mostraram uma queda rápida e constante da tensão interfacial ao longo das três horas de medição. É muito provável que essas subfrações não tenham alcançado o equilíbrio. Isso indica que para a subfração não-adsorvida F₁ e a subfração adsorvida F₂, a cinética é mais dependente do tempo, o fato pode ser devido às diferentes contribuições dos mecanismos de difusão e organização das moléculas de asfaltenos na interface.

Segundo Speight (2004) a massa molar dos asfaltenos tem um efeito significativo nas medidas de tensão interfacial. Um aumento na massa molar aumenta a tensão interfacial para os compostos aromáticos, sendo que a natureza predominante dos asfaltenos é aromática (quase 50%). Nascimento *et al.* (2016), reportaram as massas molares médias dos asfaltenos do petróleo norueguês e suas subfrações, na Tabela 6 observa-se que as subfrações diminuem a massa molar média conforme as etapas de fracionamento, de acordo com os valores foi evidente *uma mudança nas composições após a adsorção*. Com base nos resultados das medidas da DIFT e os valores das massas molares médias, a natureza aromática segue a ordem decrescente de asfaleno norueguês bruto PN₁, subfração Não-adsorvida F₁, subfração adsorvida F₂ e subfração irreversivelmente adsorvida F₃. Portanto podem ser explicados os valores iniciais de tensão interfacial com base no grau de aromaticidade, sendo que a fração inteira PN₁ deve conter mais anéis aromáticos do que as subfrações.

Fossen *et al.* (2007) argumentaram que alguns dos parâmetros que influenciam a atividade interfacial dos asfaltenos são o tamanho molecular e a natureza anfífilica das moléculas presentes nas subfrações. A polaridade dos asfaltenos é o resultado dos grupos funcionais que contêm heteroátomos, N, S e O, enquanto a parte solúvel em óleo é determinada pelos constituintes alifáticos e aromáticos. Assim alguns dos critérios utilizados nesse trabalho para ***analisar a natureza interfacial dos asfaltenos de petróleo norueguês*** foram propriedades que afetam diretamente as medidas de tensão interfacial como, a polaridade, o grau

de aromaticidade e a massa molar. Nesse trabalho foi necessário apoiar-se da caracterização química desses asfaltenos reportada por Nascimento *et al.* (2016). Para o Petróleo norueguês PN, Nascimento *et al.* (2016) a partir de Fotoionização à Pressão Atmosférica e espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (APPI (+)-FT-ICR MS) determinaram distribuições de classes de compostos polares e apolares dos asfaltenos e de suas subfrações por adsorção em partículas de sílica em um sistema em batelada. Encontraram que a subfração adsorvida F₂ e subfração irreversivelmente adsorvida F₃, apresentaram maiores teores de compostos polares, classes N₂ N₂ [H] e N₂O, N₂O [H], e por outro lado os autores observaram que os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), são mais abundantes no asfalto bruto e na subfração Não-adsorvida F₁, portanto com maior grau de aromaticidade. Para as três concentrações desse trabalho, os resultados encontrados por Nascimento *et al.* (2016) e as medidas da DIFT evidenciam que a subfração adsorvida F₂ e a subfração irreversivelmente adsorvida F₃ são mais anfífilas do que a fração inteira PN₁ e a subfração Não-adsorvida F₁. Como foi mencionado, se a polaridade e as propriedades anfífilas são de grande importância para a atividade interfacial, a subfração adsorvida F₂ e F₃ a subfração irreversivelmente adsorvida, devem conter heteroátomos e grupos funcionais que aumentam a polaridade.

TABELA 6. DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA, M_w DAS SUBFRAÇÕES DE ASFALTENOS. ANÁLISE DETERMINADA POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS.

Petróleo	Asfaltenos	M _w (Da)
Petróleo norueguês PN	Fração Inteira, PN ₁	438
	Subfração Não-adsorvida, F ₁	433
	Subfração adsorvida, F ₂	408
	Subfração irreversivelmente adsorvida, F ₃	359

Fonte: Nascimento et al. (2016)

Quando uma gota de asfaltenos em xileno entra em contato solução salina, existe uma série de mecanismos envolvidos no processo. Os dois principais mecanismos dependentes do tempo são a difusão e a reorganização e troca das moléculas de asfalto na interface. No início do processo a difusão da solução de asfaltenos à interface é o mecanismo que controla, em teoria é rápido. Na prática os valores da DIFT obtidos no estágio inicial de tempo são determinados pelas

moléculas com o maior coeficiente de difusão e podem ser atribuídos ao parâmetro b da Equação 2.13.

Para a estimação dos parâmetros, o modelo bi-exponencial foi adequado aos dados experimentais de DIFT. Primeiramente para a, b, c e d foram usados valores iniciais como estimativa com base nos valores dos parâmetros reportados por Fossen *et al.* (2007) para subfrações de asfaltenos obtidas por *um método diferente de fracionamento e provenientes de petróleos de outra origem*. Depois, foi definida uma função objetivo (Erro) (Equação 3.1) e posteriormente minimizada usando o algoritmo de gradientes reduzidos generalizados, *GRG Nonlinear* (LASDON *et al.*, 1978), disponível na ferramenta solver do software MICROSOFT EXCEL®.

$$Erro = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\gamma_{i \text{ exp}} - \gamma_{i \text{ calc}}}{\gamma_{i \text{ exp}}} \right]^2 \quad (3.1)$$

Nesta equação $\gamma_{i \text{ exp}}$ é a tensão interfacial experimental no ponto i , $\gamma_{i \text{ calc}}$ é a tensão interfacial calculada com o modelo bi-exponencial no ponto i , N é o numero de pontos. A soma do quadrado dos erros foi minimizada com o objetivo de calcular os parâmetros do modelo bi-exponencial (Tabela 7).

TABELA 7. PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO BI-EXPONENCIAL.

MODELO 1						
Concentração (g/L)	Asfaltenos	a (mN/m)	b (s ⁻¹)	c (mN/m)	d (s ⁻¹)	Erro
0,30	PN ₁	2,18	6,55E-04	20,87	1,95E-06	3,13E-04
	F ₁	2,28	6,42E-04	20,03	2,48E-06	9,25E-04
	F ₂	2,34	6,22E-04	18,77	6,29E-06	1,32E-03
	F ₃	1,73	6,73E-04	17,67	5,14E-06	6,35E-04
0,65	PN ₁	1,22	1,69E-03	21,52	2,92E-06	1,31E-04
	F ₁	1,23	1,67E-03	20,31	5,04E-06	2,79E-03
	F ₂	1,52	1,86E-03	19,16	9,74E-06	4,01E-03
	F ₃	1,62	1,70E-03	17,28	6,42E-06	2,77E-03
1,00	PN ₁	3,01	1,00E-06	19,89	6,84E-06	1,16E-04
	F ₁	3,03	1,20E-07	18,31	1,45E-05	2,60E-03
	F ₂	2,69	3,92E-04	18,58	4,58E-06	1,49E-04
	F ₃	2,01	1,97E-04	17,15	2,63E-07	4,30E-04

FONTE: O AUTOR, 2018.

A função de decaimento bi-exponencial foi ajustada com sucesso aos dados experimentais dos sistemas trabalhados, em geral o erro foi menor que 1%. Em princípio não foi observada uma tendência clara do parâmetro b das subfrações de asfaltenos em diferentes concentrações. Pode ser argumentado que para a subfração Não-adsorvida F_1 o parâmetro b é menor do que para as outras subfrações ($1,20 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em 1,00 g/L), devido ao fato de que praticamente o decaimento inicial é muito lento comparado com as outras subfrações, ou pode ter acontecido que a decadência inicial foi tão rápida que não pôde ser detectada pelo tensiômetro. Entretanto com base na Tabela 7, a subfração adsorvida F_2 tem uma maior constante de decaimento b do que as outras subfrações, nas concentrações de 0,65 g/L ($1,83 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) e 1,00 g/L ($3,92 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), o que representa um decaimento inicial mais rápido. A partir do parâmetro b pode-se supor que a difusão das moléculas de asfaltenos à interface é mais rápida para a subfração adsorvida F_2 e a subfração irreversivelmente adsorvida F_3 , pelo menos nas concentrações de 0,65 g/L e 1,00 g/L do que a subfração Não-adsorvida F_1 e a fração inteira PN_1 . É provável que o mesmo tipo de moléculas seja responsável pela rápida desintegração inicial para a subfração adsorvida F_2 e a subfração irreversivelmente adsorvida F_3 . É importante mencionar que essas subfrações são as mais anfífilas, contendo uma quantidade importante de heteroátomos (com base nos resultados das distribuições de classes de compostos polares), além disso, uma menor massa molar média (359 Da e 408 Da respectivamente) e uma maior atividade interfacial (Figura 17) favorecendo uma difusão mais rápida das subfrações F_2 e F_3 . Entretanto a fração inteira PN_1 e a subfração Não-adsorvida F_1 possuem maior grau de aromaticidade o que pode ser um fator determinante na difusão dos asfaltenos na interface.

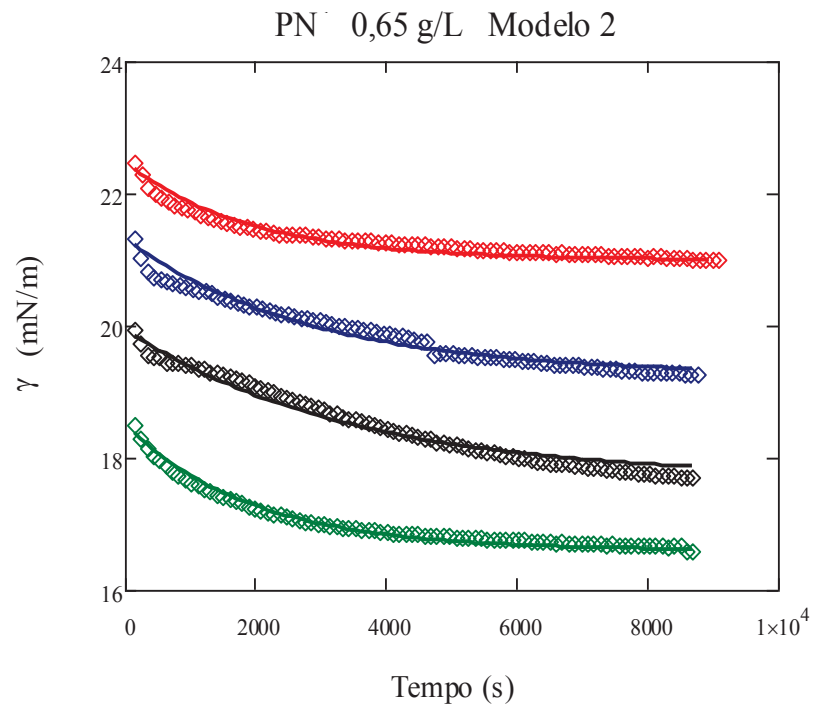
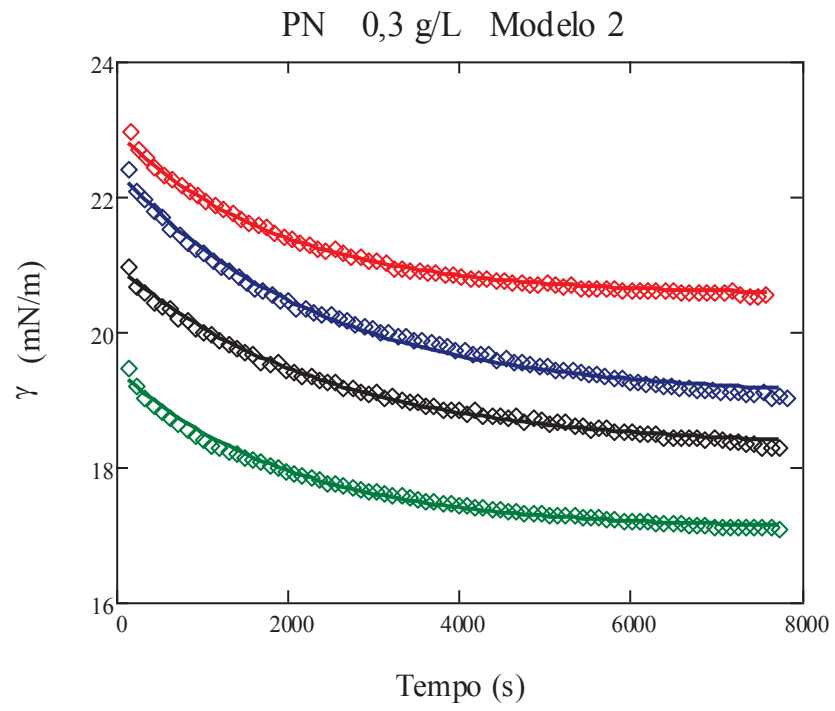
Após acontecer o mecanismo de difusão um processo de reorganização das moléculas de asfaltenos na interface segue-se. O tempo de rearranjo está representado pelo parâmetro d , sendo o segundo dos dois principais mecanismos responsáveis pela forma da curva de decaimento nos gráficos de DIFT versus tempo, representa a agregação dos asfaltenos na interface.

De acordo com a Tabela 7, para as concentrações 0,30 g/L e 0,65 g/L, existe uma clara tendência de que o mecanismo de rearranjo das moléculas de asfaltenos na interface é favorecido para as subfrações mais anfífilas e com maior atividade interfacial, subfração adsorvida F_2 e subfração irreversivelmente adsorvida F_3 . Nessas concentrações, os valores do parâmetro d para a subfração adsorvida F_2

($6,29 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e $9,74 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) e a subfração irreversivelmente adsorvida F_3 ($5,14 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e $6,42 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) indicam que o processo de rearranjo é contínuo e mais ativo do que para as frações com maior grau de aromaticidade, a subfração Não-adsorvida F_1 e a fração inteira PN_1 dos asfaltenos. Porém para uma concentração de 1,00 g/L o mecanismo de rearranjo foi favorecido para a F_1 ($1,45 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) e a PN_1 ($6,84 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), as possíveis causas são excesso de compostos aromáticos e a presença de heteroátomos na interface, a quais favorecem a atividade interfacial desses asfaltenos. Um valor menor do parâmetro d indica um menor tempo de decaimento antes de alcançar o equilíbrio. As subfrações F_2 e F_3 são mais ativas na interface, possuem um período de decaimento mais longo, não atingindo o equilíbrio. *A Equação 2.13, envolve dois mecanismos, a difusão e reorganização das moléculas. Em soma, esses dois mecanismos foram mais favorecidos para os asfaltenos com maior atividade interfacial, a subfração adsorvida F_2 e a subfração irreversivelmente adsorvida F_3 .*

O modelo mono-exponencial, equação 2.12 foi utilizado para ser adequado aos dados experimentais de DIFT (figura 18) dos sistemas, para determinar o parâmetro cinético τ , tempo característico.

$$\gamma(t) = \gamma_e + (\gamma_0 - \gamma_e) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.12)$$



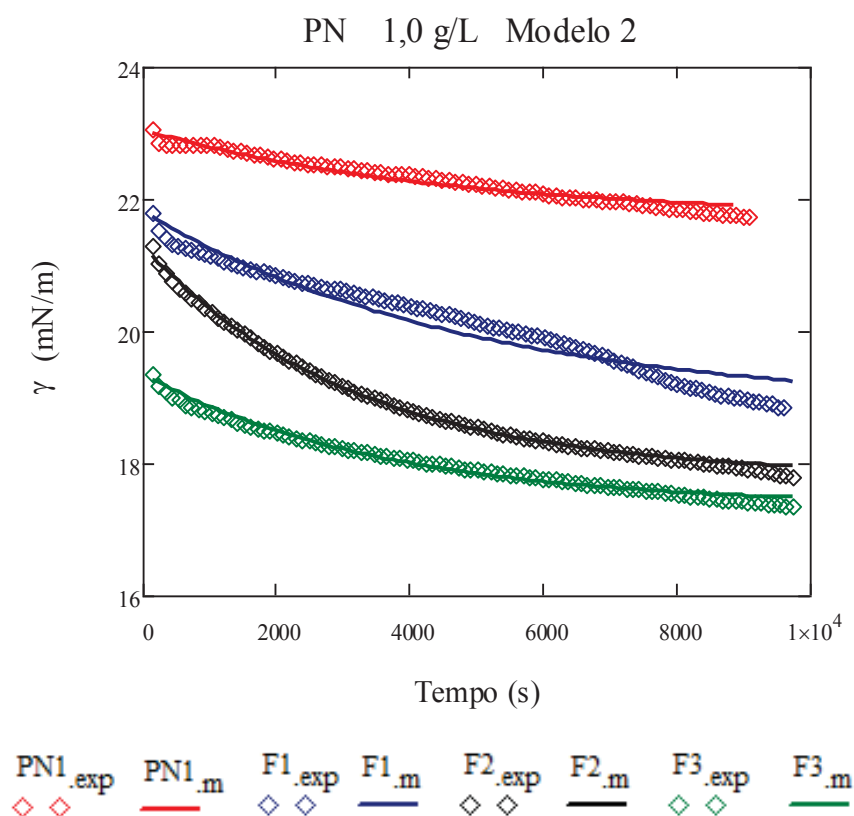


FIGURA 18. MEDIDAS DE DIFT PARA ASFALTENO NORUEGUÊS E SUAS SUBFRAÇÕES EM XILENO/SOLUÇÃO SALINA EM TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM O MODELO MONO-EXPONENCIAL, EQUAÇÃO 2.12.

Com base na Figura 18, a qualidade dos ajustes foi adequada para todos os sistemas nas concentrações de 0,30 g/L e 0,65 g/L. Porém, pode-se notar que foram encontrados desvios importantes na concentração de 1,00 g/L para a subfração Não-adsorvida F_1 . Esses desvios podem ser atribuídos ao fato de que o processo de relaxamento da F_1 não é puramente mono-exponencial. O parâmetro τ , que indica o tempo de relaxamento das moléculas de asfaltenos na interface foi determinado satisfatoriamente a partir do ajuste da Equação 2.12. τ pode ser explicado como um processo de relaxamento na interface, consequência da difusão lenta/rápida, a existência de barreiras de adsorção, a reorganização dos asfaltenos e a auto-associação na interface.

Para a estimação dos parâmetros, o modelo mono-exponencial foi adequado aos dados experimentais de DIFT. Para τ , foram usados valores iniciais como estimativa com base nos valores dos parâmetros reportados por Jerebi *et al.* (2002) para frações inteiras de asfaltenos *provenientes de petróleos de diferente origem*.

Foi definida uma função objetivo (Erro) (Equação 3.1) e posteriormente minimizada usando o algoritmo de gradientes reduzidos generalizados, *GRG Nonlinear* (LASDON *et al.*, 1978), disponível na ferramenta solver do software MICROSOFT EXCEL®. A Tabela 8 reporta o tempo de relaxamento para cada uma das subfrações de asfaltenos do petróleo norueguês.

TABELA 8. PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO MONO-EXPONENCIAL

MODELO 2				
Concentração	Asfaltenos	γ_{eq} (mN/m)	τ (s)	Erro
0,3 g/L	PN ₁	21,73	1866,3	1,95E-04
	F ₁	19,66	2415,7	9,84E-04
	F ₂	18,80	2442,7	5,05E-04
	F ₃	17,96	1950,4	5,60E-04
0,65 g/L	PN ₁	21,00	1903,2	1,21E-03
	F ₁	19,04	2853,4	2,12E-03
	F ₂	17,80	3416,0	2,88E-03
	F ₃	17,02	1925,1	1,07E-03
1,0 g/L	PN ₁	20,55	4567,0	1,09E-03
	F ₁	18,63	5014,1	1,45E-02
	F ₂	17,19	3138,2	6,44E-04
	F ₃	16,30	3553,2	1,15E-03

FONTE: O AUTOR, 2018.

Pode notar-se que a concentração teve um papel muito importante no tempo de reorganização das moléculas das subfrações de asfaltenos na interface, pois o parâmetro τ na concentração de 0,30 g/L foi menor (na faixa de 1800 s a 2450 s) do que na concentração de 1,00 g/L (entre 3000 s a 5100 s). τ é uma medida do comportamento cinético dos asfaltenos na interface, e um valor menor de τ significa que a difusão e o rearranjo acontecem mais rápido, portanto, a cobertura da interface. Assim, com base na Tabela 8 a difusão e rearranjo foram mais rápidos na concentração de 0,30 g/L. Yu *et al.* (2014) concluíram que o valor de τ em altas concentrações é provavelmente uma medida da capacidade do surfatante para reorganizar-se na interface, assim os efeitos difusivos devem ser menos importantes. Quanto à natureza química dos asfaltenos não foi encontrada uma preferência referente aos valores obtidos do parâmetro τ . Para 1,00 g/L, foram encontrados valores mais altos para a fração inteira PN₁ (4567,0 s) e para a

subfração Não-adsorvida F_1 (5014,1 s) ambas com maior grau de aromaticidade, intuitivamente pode especular-se que a aromaticidade dessas subfrações e a concentração sejam os fatores determinantes nos valores altos de tempo de relaxamento. Na Figura 19 é reportada a variação de τ com a concentração de asfaltenos.

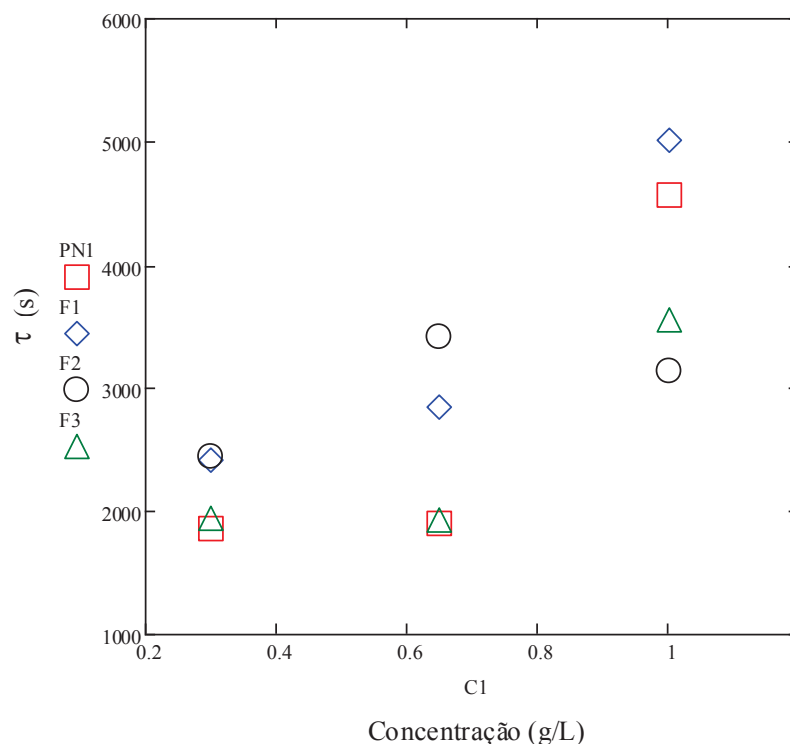


FIGURA 19. VARIAÇÃO DO TEMPO CARACTERÍSTICO τ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA ASFALTENO NORUEGUÊS E SUAS SUBFRAÇÕES DISSOLVIDOS EM XILENO PARA TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.

Com base nos resultados da tabela 8, e analisando a Figura 19, τ incrementou com um aumento da concentração de asfaltenos, portanto o solvente xileno não foi um *bom solvente* para os asfaltenos utilizados nesse trabalho, devido ao fato que é muito provável que cada vez seja mais difícil acomodar uma grande quantidade de moléculas de asfalto na interface quando a concentração está aumentando. Segundo Jerebi *et al.* (2002), os asfaltenos tem a capacidade de auto associar-se por meio de interações atrativas, formando agregados, consequentemente o tamanho desses agregados sofre incremento quando a concentração aumenta, isso pode ser evidenciado no parâmetro τ , os tempos

característicos para movimentar essas moléculas devem aumentar. Para a concentração de 1,00 g/L obtiveram-se os maiores tempos de relaxamento, reafirmando a existência de prováveis agregados sob forma de flocos insolúveis na solução de asfaltenos em xileno. Depois de avaliar τ em função da concentração (Tabela 8), pode-se concluir que o modelo mono-exponencial deu informações referentes ao mecanismo de rearranjo das moléculas, assim como o desempenho do solvente no qual se encontram dissolvidas as subfrações de asfaltenos, principalmente na concentração de 1,00 g/L.

4.2.2 Parâmetros de adsorção.

Para os dados experimentais de DIFT das subfrações de asfaltene norueguês, foi aplicado o modelo de Langmuir (Equação 2.7), considerando que pode ser apropriado para entender as interações das subfrações na interface.

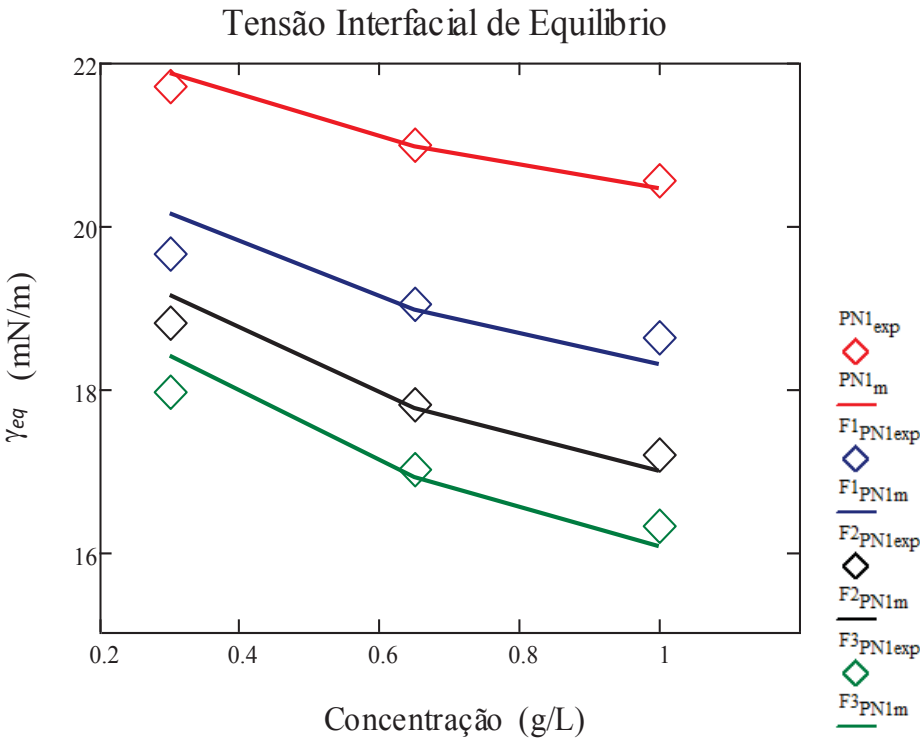
$$\theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{mi}} = \frac{K_{Li} \Gamma_{mi} c_i}{1 + K_{Li} c_i} \quad (2.7)$$

Combinando a Equação 2.7 com a equação de Gibbs, utilizou-se a Equação de von Szyszkowski, Equação (2.8).

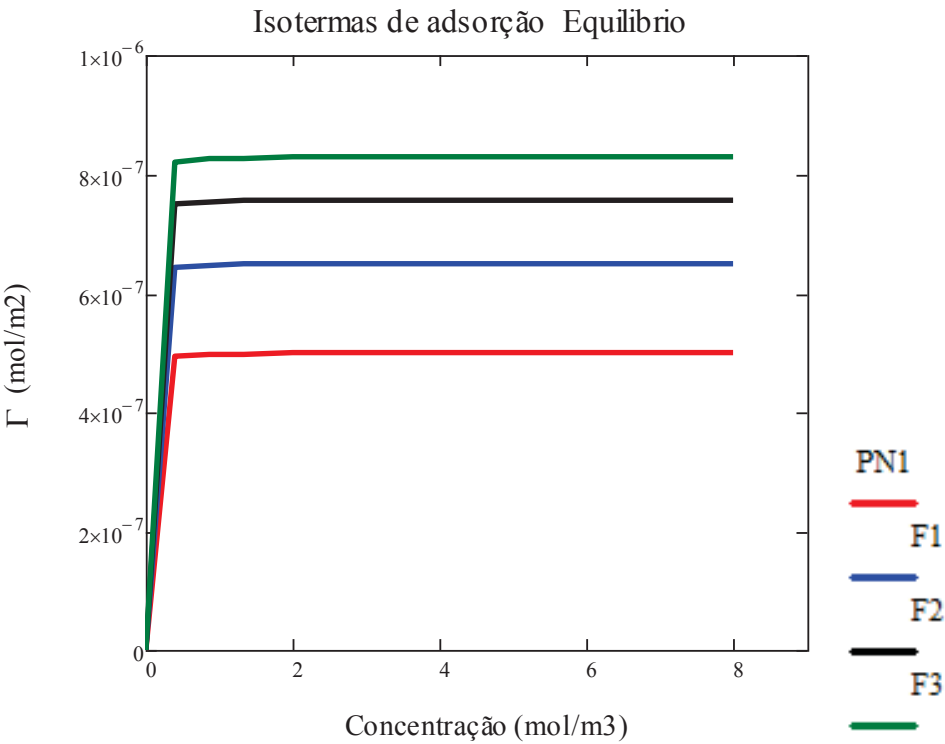
$$\gamma_{eq} = \gamma_0 - RT\Gamma_m \ln(1 + K_a C) \quad (2.8)$$

Para melhor entender a adsorção das subfrações de asfaltenos na interface, as isotermas de Langmuir foram utilizadas para descrever os dados da DIFT que permitiram a determinação dos parâmetros de adsorção dos asfaltenos na interface. *Os valores experimentais de tensão interfacial de equilíbrio γ_{eq} foram obtidos depois de deixar cada um dos sistemas durante três horas no tensiômetro.* Foi observado que nesse ponto, a mudança dos valores da DIFT foi inferior a 0,1 mN/m, permaneceram quase constantes, porém é importante ressaltar que para a concentração de 1,00 g/L, é provável que três horas não tenham sido suficientes para que os sistemas alcançassem o equilíbrio. A Figura 20.a mostra a variação da

tensão interfacial de equilíbrio γ_{eq} em função da concentração de asfalto norueguês e suas subfrações.



20.a



22.b

FIGURA 20.a TENSÃO INTERFACIAL DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.8. 20.b ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ASFALTENO NORUEGUÊS E SUAS TRÊS SUBFRAÇÕES CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.7.

A Figura 20.a indica que γ_{eq} diminui à medida que a concentração de asfaltenos aumentou como era o esperado. As curvas experimentais isotérmicas (Figura 20.b) foram montadas assumindo que a adsorção dos asfaltenos segue o comportamento da isoterma de Langmuir. A Figura 20.a mostrou que a Equação 2,8 ajustou-se adequadamente com os dados experimentais e, portanto, isso pode indicar que as interações entre as moléculas das subfrações de asfaltenos são insignificantes.

Os parâmetros K_a e Γ_m derivados do melhor ajuste entre as curvas experimental e teórica (Equação 2,8) foram determinados usando o método de mínimos quadrados. Foram usados valores de K_a e Γ_m como estimativa inicial com base nos valores dos parâmetros reportados por Pradilla *et al.* (2015) para frações *inteiras* de asfaltenos provenientes de petróleo norueguês (esse trabalho pretende reportar dados inéditos das subfrações desse petróleo). Depois, foi definida uma função objetivo (Erro) (Equação 3.2) e posteriormente minimizada usando o algoritmo de gradientes reduzidos generalizados, *GRG Nonlinear* (LASDON *et al.*, 1978), disponível na ferramenta solver do software MICROSOFT EXCEL®.

$$Erro = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\gamma_{eq \text{ exp}} - \gamma_{eq \text{ calc}}}{\gamma_{eq \text{ exp}}} \right]^2 \quad (3.2)$$

Nesta equação $\gamma_{eq \text{ exp}}$ é a tensão interfacial de equilíbrio experimental, os dados foram obtidos depois de deixar cada um dos sistemas durante três horas no *tensiômetro*, sendo $\gamma_{eq} = \gamma(3 \text{ h})$, $\gamma_{eq \text{ calc}}$ é a tensão interfacial de equilíbrio calculada com a equação 2.8, N é o número de pontos. A soma do quadrado dos erros foi minimizada com o objetivo de calcular os parâmetros do modelo de von Szyszkowski. Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros ajustados.

As isotermas de adsorção como função da concentração de asfaltenos foram calculadas com a equação 2.7 utilizando os parâmetros de Langmuir

ajustados, (Figura 20.b). A área interfacial das moléculas das subfrações de asfaltenos foi estimada com um modelo utilizado por Ramos *et al.* (2001) para asfalto bruto, expressa em (\AA^2) é calculada pela Equação 3.3:

$$A_a = \frac{1}{\Gamma N_a} \quad (3.3)$$

Nessa equação N_a refere-se ao número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e Γ concentração de excesso na superfície (mol/m^2). Assumindo uma geometria circular para os asfaltenos adsorvidos na interface (YUDIN *et al.* 1998), pode-se estimar o raio das subfrações de asfalto R expresso em (\AA) de acordo com a equação 3.4:

$$R = \left[\frac{A_a}{4\pi(1,4)(1,72)^{1/3}} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

A Tabela 9 resume os parâmetros de adsorção e o tamanho das subfrações dos asfaltenos dissolvidos em xileno.

TABELA 9. CONSTANTES DE ADSORÇÃO DE EQUILÍBRIO E TAMANHOS DOS ASFALTENOS.

MODELO LANGMUIR					
Asfaltenos	K_a (m^3/mol)	Γ_m (mol/m^2)	Área (\AA^2)	Raio (\AA)	Erro
PN ₁	240,91	5,00E-07	322,22	3,97	6,83E-05
F ₁	258,47	6,50E-07	255,54	3,48	9,30E-04
F ₂	231,67	7,58E-07	219,15	3,22	4,79E-04
F ₃	227,42	8,30E-07	200,13	3,08	9,04E-04

FONTE: O AUTOR, 2018.

Analisando a Tabela 9, obtiveram-se resultados razoáveis em termos de ordem de grandeza de ambos os parâmetros Γ_m ($1 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2$) e K_a (200 a 300 m^3/mol) comparados com os determinados por Pradilla *et al.* (2014) para soluções de asfalto bruto em xileno. Analisando o parâmetro Γ_m na Tabela 9 a subfração irreversivelmente adsorvida F₃ e a subfração adsorvida F₂, adsorveram-se mais na interface devido a sua polaridade. Como já foi mencionado F₂ e F₃ são as

subfrações mais polares e com mais atividade interfacial, portanto devem existir pequenas forças de atração suficientemente fortes para gerar agregados de asfaltenos. Os heteroátomos ao ter uma afinidade pela fase água, desempenham um papel muito importante nas interações na interface. Por outro lado, a fração inteira PN_1 e a subfração Não-adsorvida F_1 , ao serem frações com maior grau de aromaticidade, a afinidade na fase água é menor, evidenciado nos valores do parâmetro Γ_m , embora a diferença não seja significativa comparada com as subfrações mais polares. No entanto, as frações com maior grau de aromaticidade fração inteira PN_1 e Não-adsorvida F_1 , apresentaram uma maior afinidade à superfície, de acordo com os valores do parâmetro K_a , (240,91 m³/mol e 258,47 m³/mol, respectivamente) mas as forças de atração na interface foram menores devido a sua aromaticidade.

Os valores da área ocupada pelas moléculas das subfrações de asfalto, estão na faixa de 320 a 200 Å². Com base na tabela 9 pode ser evidenciado que no asfalto bruto PN_1 e na subfração Não-adsorvida F_1 , ocorreu formação de mais agregados do que nas subfrações mais polares F_2 e F_3 . Provavelmente os grupos polares estão mais solvatados enquanto que os grupos apolares precisam associar-se para exporem a menor área ao solvente. Isto ocorre mesmo em pequenas concentrações.

A Figura 20.b mostra as isotermas de equilíbrio para as subfrações de asfaltenos. Pode-se observar que, as isotermas apresentaram um aumento não linear das quantidades adsorvidas para baixas concentrações, posteriormente uma inclinação da curva decrescente para atingir um máximo, isso para altas concentrações. Esse valor máximo indica a saturação da superfície através da formação de uma adsorção em monocamada. *Em geral, a isoterma de Langmuir deu resultados razoáveis para os asfaltenos de petróleo norueguês, devido à natureza anfifílica das subfrações, e pode-se concluir que a adsorção na interface é favorecida para as subfrações mais polares, a subfração adsorvida F_2 e a subfração irreversivelmente adsorvida F_3 .*

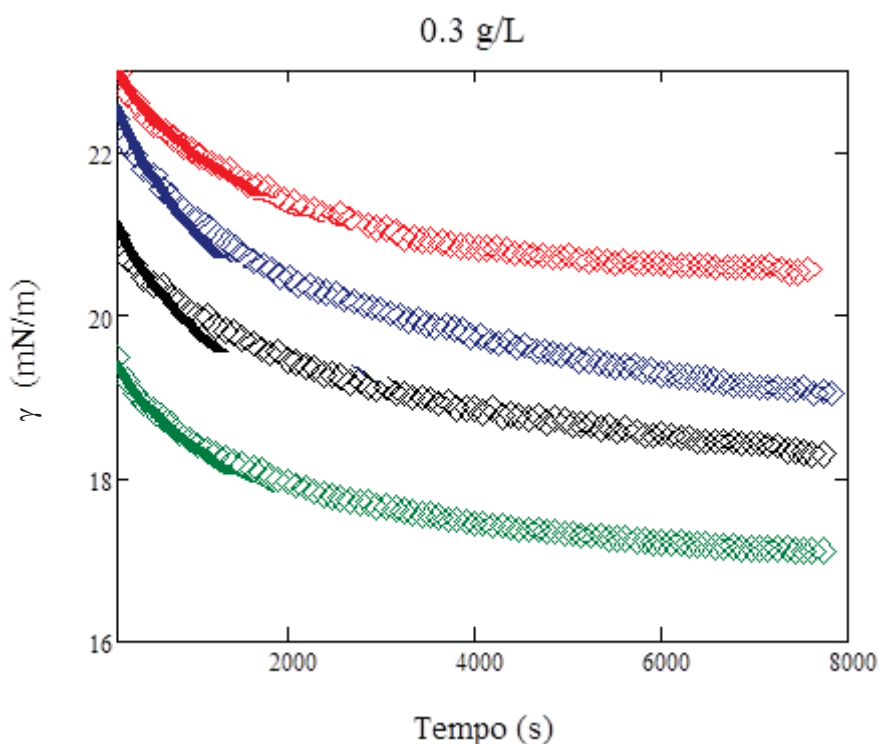
4.2.3 Cinética de Adsorção

São apresentados os resultados da cinética de adsorção de asfaltenos de petróleo norueguês dissolvido em xileno, assim como suas subfrações, na interface

óleo/água. Partindo dos dados experimentais da DIFT pode ser estudada a difusão das subfrações de asfalto na interface. O modelo de Ward-Tordai, Equação 2.10, permitiu o cálculo de coeficientes de difusão com base nos dados experimentais, Pradilla *et al.* (2015) obtiveram bons resultados utilizando o modelo no estudo da cinética de adsorção de asfalto bruto e do surfactante Brij®-93, Benmekhbi *et al.* (2014) modelaram com sucesso a cinética do surfatante Span 80.

$$\gamma(t) = \gamma_0 - 2nRTc_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2.10)$$

A figura 21 compara os dados experimentais da DIFT com o resultado do método de aproximação de tempo curto, *short-time approximation*, (tempos menores a 1000 s), para determinar os coeficientes de difusão das subfrações de asfaltenos.



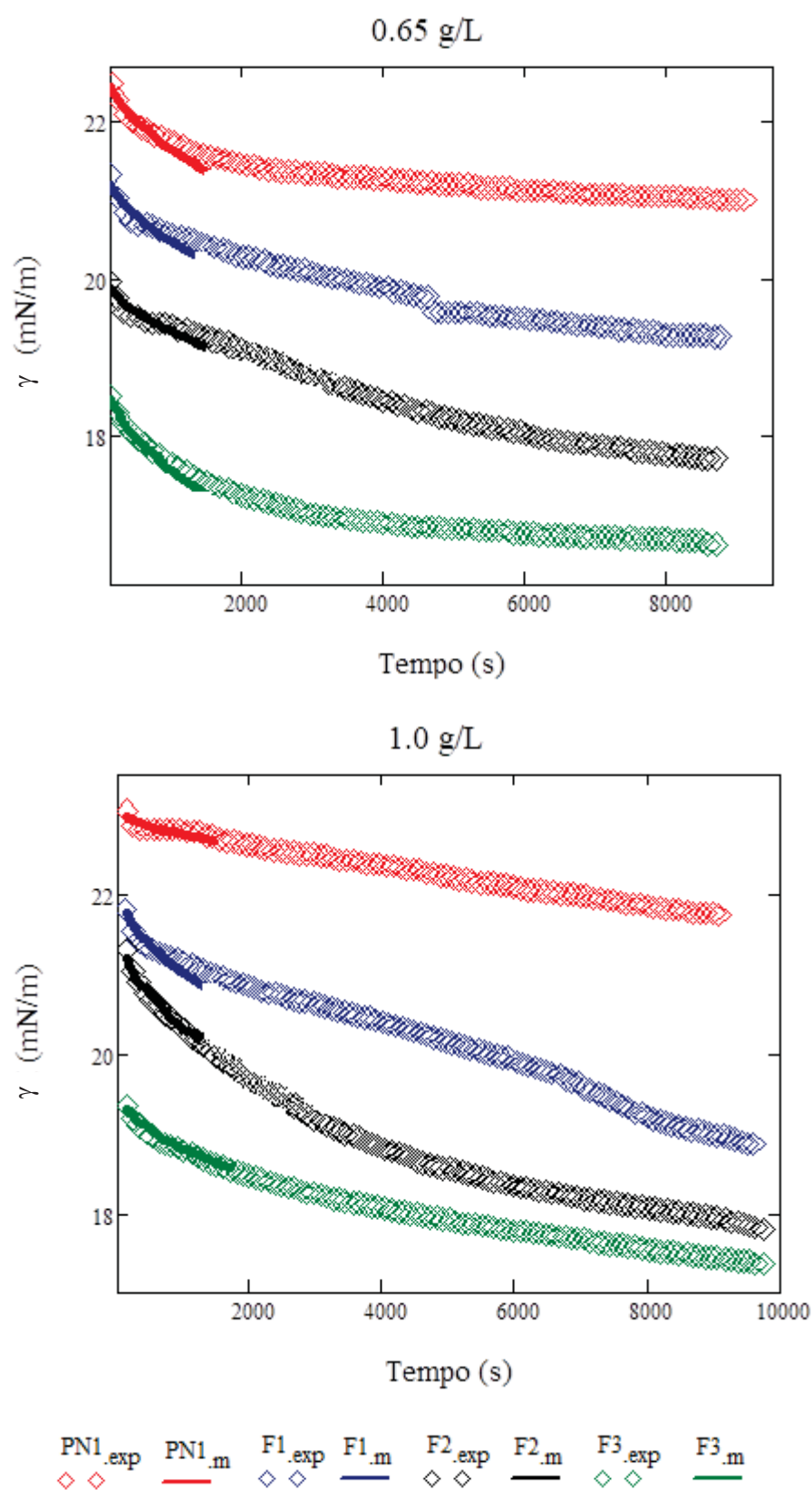


FIGURA 21. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.10.

De acordo com a Figura 21 a Equação 2.10 mostrou ser válida para tempos menores que 1000 segundos, já que à medida que a concentração de asfaltenos aumenta, obtiveram-se desvios. Os coeficientes de difusão foram determinados ajustando a Equação 2.10 aos dados experimentais, para tempos iniciais menores a 1000 segundos. A equação de tempo curto, *short-time approximation*, só pode ser aplicada em concentrações de asfaltenos suficientemente baixas para obter resultados adequados. Com base na Figura 21 a Equação 2.10 mostrou ser válida para os tempos mais curtos (menores a 1000 s), especialmente para concentrações menores (0,30 g/L e 0,65 g/L), já que à medida que a concentração dos asfaltenos aumenta, é formada uma cobertura na superfície, esse efeito toma maior relevância em concentrações mais altas. Yarranton *et al.* (2000) mencionaram que utilizando o método de aproximação de tempo curto, *short-time approximation*, γ_0 pode ser determinada a partir da interceptação no gráfico γ versus tempo. Observando a figura 21 γ_0 é próximo ao valor da interface de xileno/salmoura, 21 mN/m para todas as concentrações investigadas, reafirmando a confiabilidade do método. O ajuste mostrado entre os dados experimentais e as equações de Ward-Tordai, reforça a confiabilidade dos valores dos coeficientes de difusão calculados.

O modelo de aproximação de tempo curto, *short-time approximation* (Equação 2,10), foi adequado aos dados experimentais de DIFT só para os primeiros 1000 s. Os coeficientes de difusão foram calculados a partir do melhor ajuste entre as curvas experimental e teórica. Foram usados valores de D como estimativa inicial com base nos valores dos coeficientes de difusão reportados por Pradilla *et al.* (2015) para frações *inteiras* de asfaltenos provenientes de petróleo norueguês (esse trabalho pretende reportar dados inéditos das subfrações desse petróleo). Depois, foi definida uma função objetivo (Erro) (Equação 3.1) e posteriormente minimizada usando o algoritmo de gradientes reduzidos generalizados, *GRG Nonlinear* (LASDON *et al.*, 1978), disponível na ferramenta solver do software MICROSOFT EXCEL®. A soma do quadrado dos erros foi minimizada com o objetivo de calcular os coeficientes de difusão. A Tabela 10 e a Figura 22 resumem os valores dos coeficientes de difusão para asfaltenos em xileno em toda a gama de concentrações investigada.

TABELA 10. COEFICIENTES DE DIFUSÃO PARA SOLUÇÕES DE ASFALTENOS EM XILENO USANDO A EQUAÇÃO DE WARD-TORDAI.

Curta		Aproximação	
Concentração	Asfaltenos	D (m/s ²)	Erro
0,30 g/L	PN ₁	3,78E-16	5,79E-05
	F ₁	2,40E-15	4,52E-04
	F ₂	3,80E-15	3,58E-04
	F ₃	5,10E-15	6,05E-05
0,65 g/L	PN ₁	2,90E-16	9,56E-05
	F ₁	2,30E-16	2,18E-04
	F ₂	1,41E-16	1,41E-04
	F ₃	3,90E-16	8,76E-05
1,00 g/L	PN ₁	1,00E-17	7,71E-05
	F ₁	1,04E-16	1,48E-04
	F ₂	1,50E-16	4,89E-05
	F ₃	2,00E-16	8,14E-05

FONTE: O AUTOR, 2018.

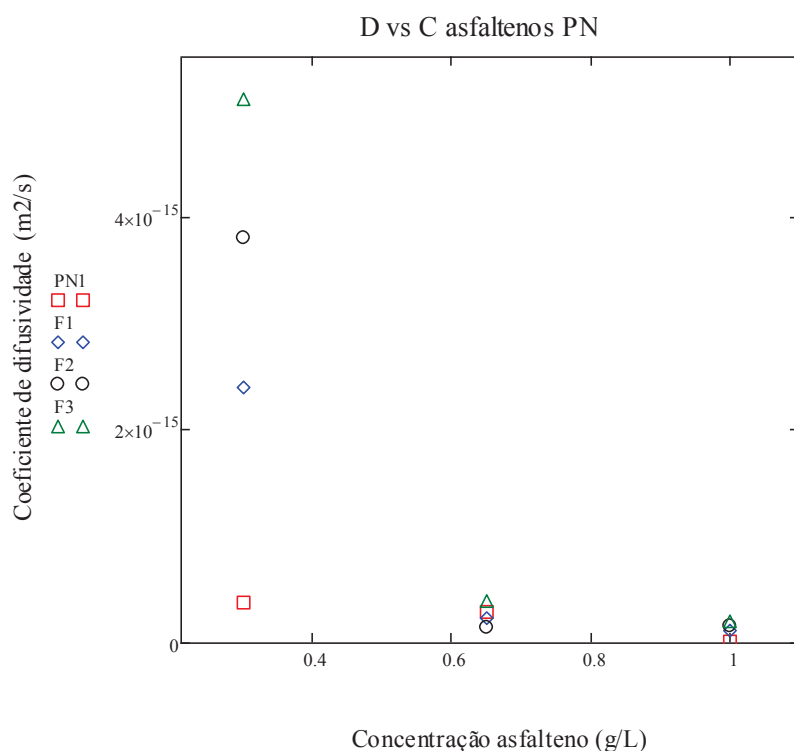


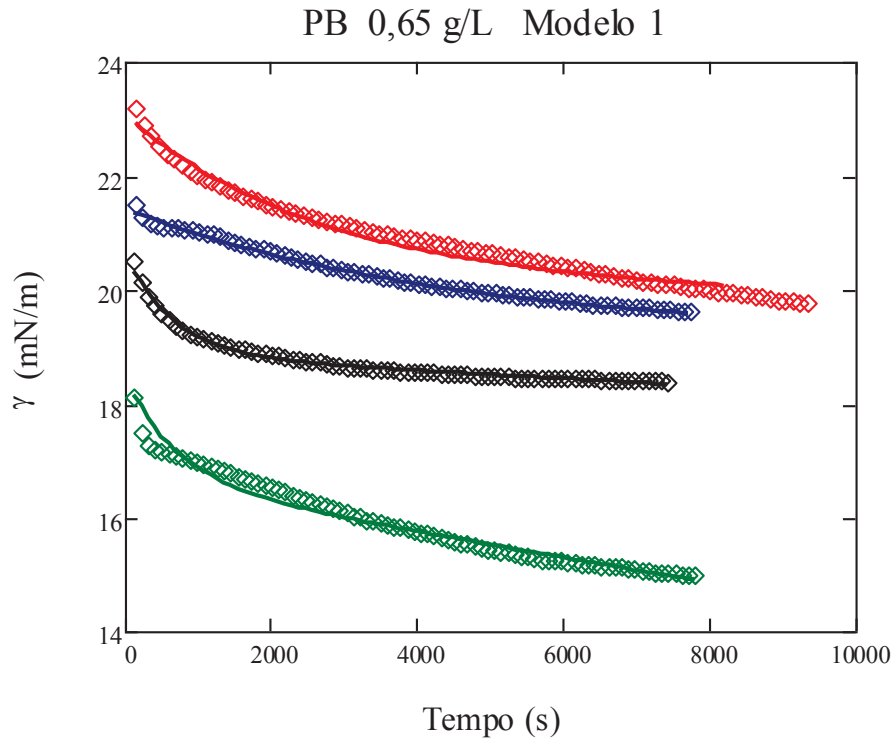
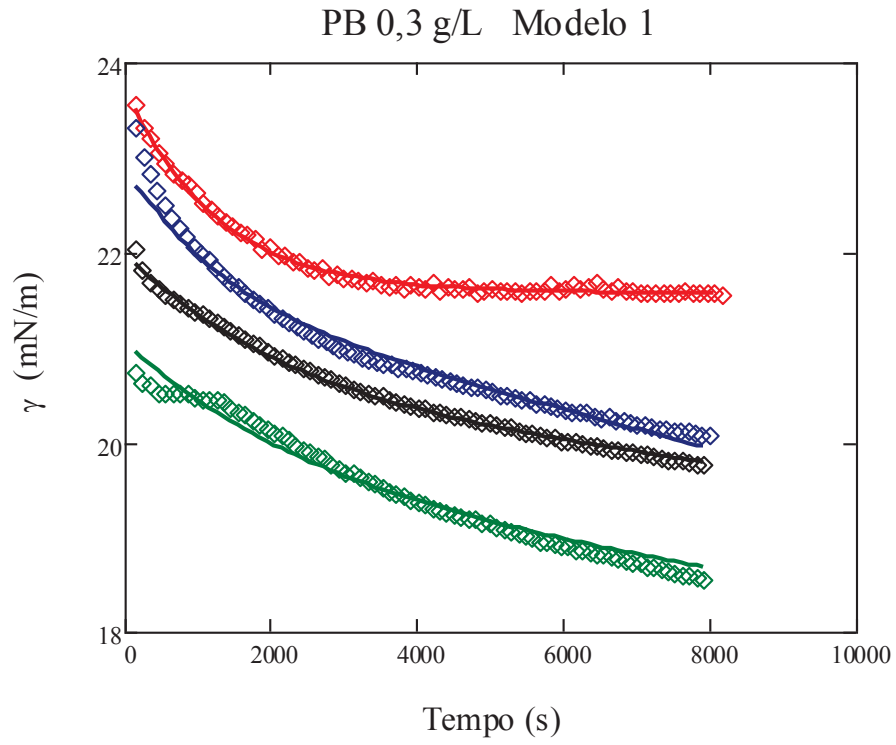
FIGURA 22. COEFICIENTES DE DIFUSÃO PARA SOLUÇÕES DE ASFALTENOS DE PETRÓLEO NORUEGUÊS E SUAS SUBFRAÇÕES DISSOLVIDAS EM XILENO.

De acordo com a Tabela 10 os asfaltenos mostraram um coeficiente de difusão muito baixo, na ordem de grandeza de 10^{-15} a 10^{-17} m²/s, o que pode ser um indicativo que o mecanismo de adsorção não é controlado por difusão. Esses valores estão na mesma ordem de grandeza dos determinados por Pradilla *et al.* (2015) para soluções de asfalto bruto em xileno. No entanto cabe ressaltar que os autores não trabalharam com subfrações de asfaltenos. Pode-se dizer que as subfrações mais polares e com maior atividade interfacial a subfração adsorvida F₂ e a subfração irreversivelmente adsorvida F₃ apresentaram uma maior difusividade em comparação com as subfrações menos polares, a subfração Não-adsorvida F₁ e a fração inteira PN₁. As forças de atração entre as moléculas de asfaltenos favorecem a auto-agregação dos mesmos, principalmente para F₂ e F₃. A diminuição da DIFT ao longo do tempo pode ser explicada pela formação de uma barreira de adsorção, devida a auto-associação dos asfaltenos. Portanto se os efeitos da difusão são quase nulos, de acordo com os coeficientes de difusão calculados, então a adsorção não é controlada por esse mecanismo, *pode-se concluir que a adsorção não é controlada somente por difusão*. Analisando a Figura 10, em geral, à medida que aumenta a concentração os coeficientes de difusão diminuem para os sistemas investigados.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS SUBFRAÇÕES DE ASFALTENOS DO PETRÓLEO BRASILEIRO, PB.

4.3.1 DIFT das subfrações de asfaltenos do petróleo brasileiro PB. Modelos cinéticos.

Foram determinadas medidas de DIFT para asfaltenos de petróleo brasileiro bruto, PB₁, e suas três subfrações dissolvidas em xileno, em contato com solução salina, para três diferentes concentrações de asfaltenos (0,30, 0,65, e 1,00 g/L). Para cada sistema as medidas foram realizadas em duplicatas. A Figura 23 apresenta as curvas de decaimento da DIFT para cada um dos sistemas. O modelo de decaimento bi-exponencial, Equação 2.13, foi ajustado aos dados experimentais para derivar as constantes de decaimento.



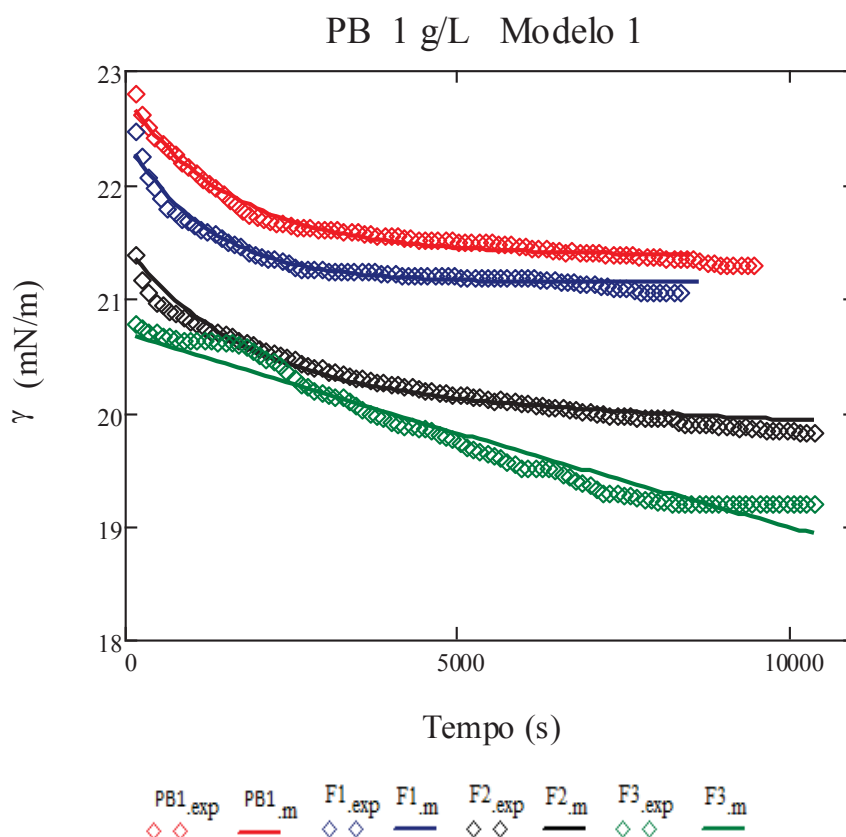


FIGURA 23. MEDIDAS DE DIFT PARA ASFALTENO BRASILEIRO E SUAS SUBFRAÇÕES EM XILENO/SOLUÇÃO SALINA EM TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.13.

Após três horas de monitoramento da DIFT, para todas as concentrações foi encontrado um comportamento semelhante na faixa de redução da tensão interfacial ao longo do tempo. No final do tempo de medição, a tensão interfacial diminuiu em torno de 2,0 mN/m para todos os sistemas. Para as três concentrações o valor inicial da DIFT apresentou o seguinte padrão em ordem decrescente: $PB_1 > F_1 > F_2 > F_3$. Ao comparar a forma de cada uma das curvas de decaimento dos sistemas, foi semelhante nas concentrações de 0,30 e 0,65 g/L, porém a curva da subfração irreversivelmente adsorvida F_3 apresentou um formato diferente, principalmente na concentração de 1,00 g/L. O valor inicial das medidas da tensão interfacial variou em torno de 1,5 mN/m entre cada amostra. Na concentração de 1,00 g/L a fração inteira PB_1 possui um valor inicial maior (23 mN/m), seguida da subfração Não-adsorvida F_1 (22,5 mN/m), a subfração adsorvida F_2 (21,1 mN/m), e a subfração irreversivelmente adsorvida F_3 (20,2 mN/m) respectivamente. De acordo com a Figura 23 essa tendência foi igual em cada uma das três concentrações estudadas.

A forma das curvas de decaimento apresentou um comportamento típico, primeiramente foi observada uma queda significativa da DIFT nos primeiros 500 segundos, seguida de uma queda lenta *quase* linear e constante. Este comportamento foi mais evidente nas três concentrações para a fração inteira PB₁, e as subfrações não-adsorvida F₁, e adsorvida F₂. Por outro lado, existe uma clara diferença na forma das curvas de decaimento para a subfração irreversivelmente adsorvida F₃ principalmente na concentração de 1,00 g/L. Essa última mostrou uma queda rápida e continua da tensão interfacial ao longo das três horas de medição. Claramente essa subfração não alcançou o equilíbrio, indicando que a F₃ é mais dependente do tempo. O fato pode ser devido às diferentes contribuições dos mecanismos de difusão e organização das moléculas de asfaltenos na interface.

Alguns dos critérios utilizados nesse trabalho para ***analisar a natureza interfacial dos asfaltenos*** foram propriedades que afetam diretamente as medidas de tensão interfacial como, a polaridade, o grau de aromaticidade e a massa molar. Nesse trabalho foi necessário apoiar-se do trabalho de Nascimento *et al.* (2016), os autores reportaram as massas moleculares médias dos asfaltenos do petróleo brasileiro e suas subfrações (obtidas pelo fracionamento em batelada), e a partir de espectros de APPI (+)-FT-ICR MS determinaram distribuições de classes de compostos polares e apolares, os autores encontraram que as subfrações adsorvidas, F₂ e F₃, são as mais polares e que as subfrações com maior grau de aromaticidade são a PB₁ e F₁. Como já foi dito um aumento na massa molar deve aumentar a tensão interfacial para os compostos aromáticos, assim com base nos resultados das medidas de DIFT a natureza aromática segue a ordem decrescente de PB₁, F₁, F₂ e F₃. Portanto podem ser explicados os valores iniciais de tensão interfacial com base no grau de aromaticidade, sendo que a fração inteira PB₁ deve conter mais anéis aromáticos do que as subfrações. Porém os valores das massas molares médias reportados na Tabela 11 evidenciaram um maior grau de aromaticidade para a subfração Não-Adsorvida F₁ (509 Da), portanto acredita-se que os heteroátomos devem influenciar mais a atividade interfacial da F₁.

TABELA 11. DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA, M_w DAS SUBFRAÇÕES DE ASFALTENOS. ANÁLISE DETERMINADA POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS.

Petróleo	Asfaltenos	M_w (Da)
Petróleo Brasileiro PB	PB ₁	466
	F ₁	509
	F ₂	447
	F ₃	426

FONTE: NASCIMENTO ET AL. (2016)

Os resultados da análise elementar das subfrações de asfalto brasileiro reportados por Nascimento *et al.* (2016) e as medidas da DIFT nesse trabalho evidenciam que a F₂ e F₃ são mais polares do que PB₁ e F₁. Como foi mencionado, se a polaridade e as propriedades anfífilas são de grande importância para a atividade interfacial, a subfração adsorvida F₂ e a subfração irreversivelmente adsorvida F₃ podem conter heteroátomos e grupos funcionais que aumentam a polaridade, de acordo com os teores de S e O reportados na Tabela 12.

TABELA 12. ANÁLISE ELEMENTAR DOS ASFALTENOS PRECIPITADOS COM N-HEXANO E SUAS SUBFRAÇÕES.

Elemento	PB₁	F₁	F₂	F₃
C (wt %)	80,0 ± 0,6	81,0 ± 0,1	72,0 ± 0,1	75,3 ± 0,5
H (wt %)	8,6 ± 0,4	8,6 ± 0,8	8,0 ± 0,3	8,8 ± 0,2
N (wt %)	1,74 ± 0,03	1,72 ± 0,06	1,42 ± 0,01	1,25 ± 0,05
S + O (wt %)	9,7	8,7	18,6	14,2
Razão atômica C/H	0,78	0,79	0,76	0,72

FONTE: NASCIMENTO ET AL. (2016).

Na interface água-óleo os dois principais mecanismos dependentes do tempo são a difusão e a reorganização e troca das moléculas de asfaltenos na interface. No início do processo a difusão da solução de asfaltenos à interface é o mecanismo que controla, em teoria é rápido. Os valores da DIFT obtidos no estágio inicial de tempo são determinados pelas moléculas com o maior coeficiente de difusão e podem ser atribuídos ao parâmetro b do modelo bi-exponencial.

Procedimento para estimar os parâmetros: o modelo bi-exponencial foi adequado aos dados experimentais de DIFT. Para a, b, c e d foram usados valores

iniciais como estimativa com base nos reportados no trabalho de Fossen *et al.* (2007) para subfrações de asfaltenos obtidas por *um método diferente de fracionamento e provenientes de petróleos de outra origem*. A função objetivo, Erro (Equação 3.1) foi minimizada usando o algoritmo de gradientes reduzidos generalizados, *GRG Nonlinear* (LASDON *et al.*, 1978), disponível na ferramenta solver do software MICROSOFT EXCEL®. Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros encontrados.

TABELA 13. PARÂMETROS AJUSTADOS DAS SUBFRAÇÕES DE PB DO MODELO BI-EXPONENCIAL.

MODELO 1						
Concentração (g/L)	Asfaltenos	<i>a</i> (mN/m)	<i>b</i> (s ⁻¹)	<i>c</i> (mN/n)	<i>d</i> (s ⁻¹)	Erro
0,30	PB ₁	2,19	8,19E-04	21,58	6,80E-08	1,83E-04
	F ₁	1,34	8,16E-04	21,38	9,77E-06	1,89E-03
	F ₂	1,46	4,81E-04	20,52	4,75E-06	2,04E-04
	F ₃	1,48	4,01E-04	19,56	6,21E-06	2,05E-03
0,65	PB ₁	2,74	3,80E-04	20,32	2,02E-06	3,09E-03
	F ₁	2,21	2,14E-04	19,20	1,47E-06	1,79E-04
	F ₂	1,83	1,48E-03	19,85	3,56E-06	3,80E-04
	F ₃	1,80	1,50E-03	16,70	3,03E-06	5,92E-03
1,00	PB ₁	1,39	6,30E-04	21,39	9,40E-08	4,51E-04
	F ₁	1,28	8,28E-04	21,13	6,87E-07	3,90E-04
	F ₂	1,29	6,03E-04	20,16	1,24E-06	1,49E-04
	F ₃	3,88	2,01E-05	16,80	6,11E-06	3,39E-03

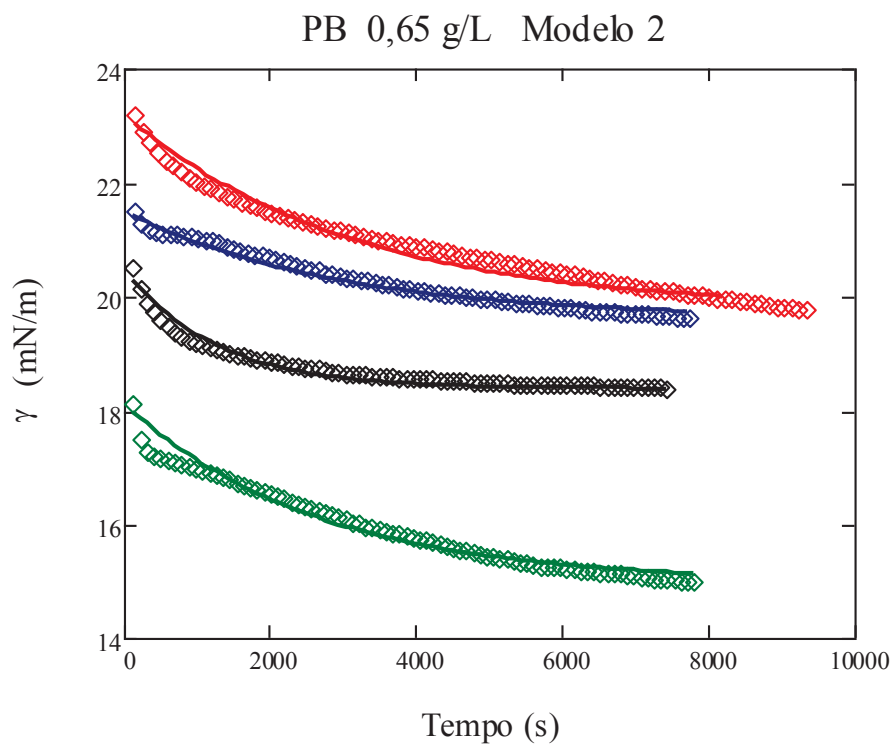
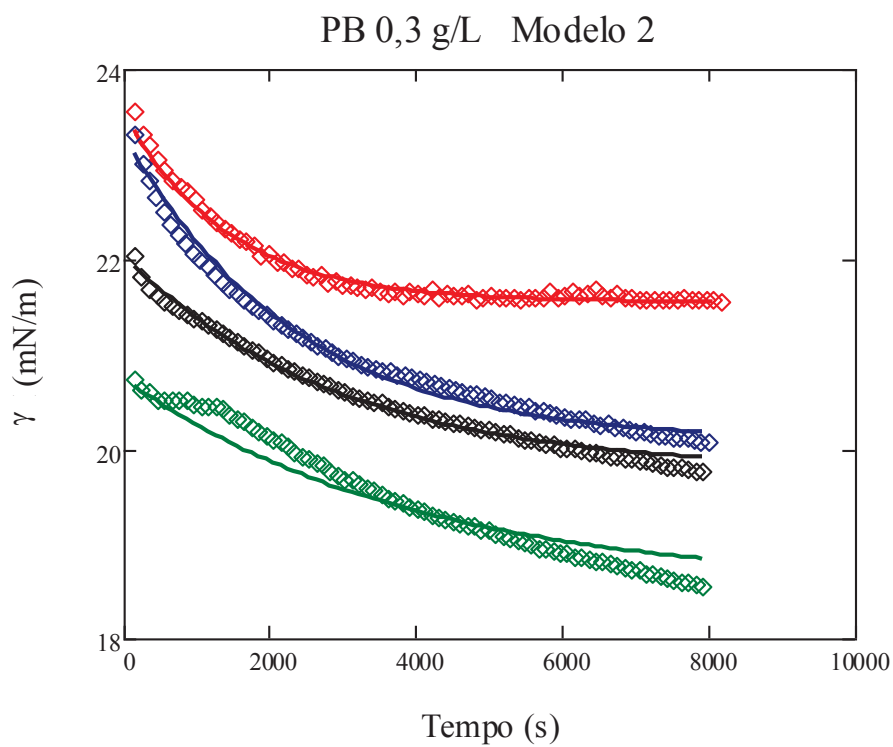
FONTE: O AUTOR, 2018.

Conforme reportado na Tabela 13 no geral o erro foi menor que 10%. Para as subfrações de asfaltenos de PB foi observada uma tendência clara do parâmetro *b*, favorecendo às subfrações de asfaltenos com maior grau de aromaticidade, fração inteira PB₁ e a subfração Não-adsorvida F₁ nas concentrações de 0,30 g/L e 1,00 g/L. Contrariamente na concentração de 0,65 g/L as subfrações mais polares F₂ e F₃ foram mais favorecidas ($1,48 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $1,50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectivamente). Para a subfração irreversivelmente adsorvida F₃ o parâmetro *b* foi menor do que para as outras subfrações (nas concentrações de 0,30 e 1,00 g/L), já que praticamente o decaimento inicial foi muito lento comparado com as outras subfrações. Entretanto a subfração Não-adsorvida F₁ teve uma deterioração inicial mais rápida, isso é evidenciado no valor maior da constante de decaimento *b* ($8,28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). A partir

dos resultados do parâmetro b nas concentrações de 0,30 e 1,00 g/L, *pode-se supor que a difusão das moléculas de asfaltenos à interface é mais rápida para a subfração Não-adsorvida F_1 e a fração inteira PB_1 do que para a subfração adsorvida F_2 e a subfração irreversivelmente adsorvida F_3* . É provável que o mesmo tipo de classes de moléculas seja responsável pela rápida desintegração inicial para F_1 e PB_1 , é importante mencionar que essas subfrações têm maior grau de aromaticidade, entretanto a F_2 e F_3 são mais polares e a rápida desintegração aconteceu na concentração de 0,65 g/L, assim os heteroátomos tiveram um papel importante na difusão dos asfaltenos na interface. Resumindo: *o efeito da aromaticidade foi mais determinante na difusão dos asfaltenos de petróleo brasileiro PB à interface*.

Após acontecer o mecanismo de difusão um processo de reorganização das moléculas de asfaltenos na interface é seguido. O tempo de rearranjo está representado pelo parâmetro d , sendo o segundo dos dois principais mecanismos responsáveis pela forma da curva de decaimento nos gráficos de DIFT vs tempo. Com base na Tabela 13 para a concentração de 0,30 g/L, não existe uma clara tendência para o mecanismo de rearranjo das moléculas de asfaltenos na interface. Entretanto, para 0,65 e 1,00 g/L o mecanismo é favorecido para as subfrações mais polares e com maior atividade interfacial, F_2 e F_3 . O valor maior do parâmetro d para F_2 e F_3 nessas concentrações indica que o processo de rearranjo é contínuo e mais ativo do que para as frações com maior grau de aromaticidade, F_1 e PB_1 . Porém para uma concentração de 0,30 g/L o mecanismo de rearranjo foi favorecido para F_1 , o que pode ter acontecido é um excesso de compostos aromáticos, assim como heteroátomos na interface, em consequência foi favorecida a atividade interfacial desses asfaltenos, sendo em princípio os mais aromáticos. Por outro lado a F_2 e F_3 são mais ativas na interface, portanto possuem um período de decaimento mais longo assim é provável que o equilíbrio não tenha sido atingido. *Em soma, para os asfaltenos de petróleo brasileiro a difusão foi mais favorecida para as subfrações com maior grau de aromaticidade, fração inteira PB_1 e a subfração não-adsorvida F_1 e a reorganização das moléculas foi mais favorecida para os asfaltenos mais polares e com maior atividade interfacial, subfração adsorvida F_2 e subfração irreversivelmente adsorvida F_3* .

O modelo mono-exponencial, equação 2.12 foi utilizado para ser adequado aos dados experimentais de DIFT dos sistemas estudados (Figura 24) para determinar o parâmetro cinético τ , tempo característico.



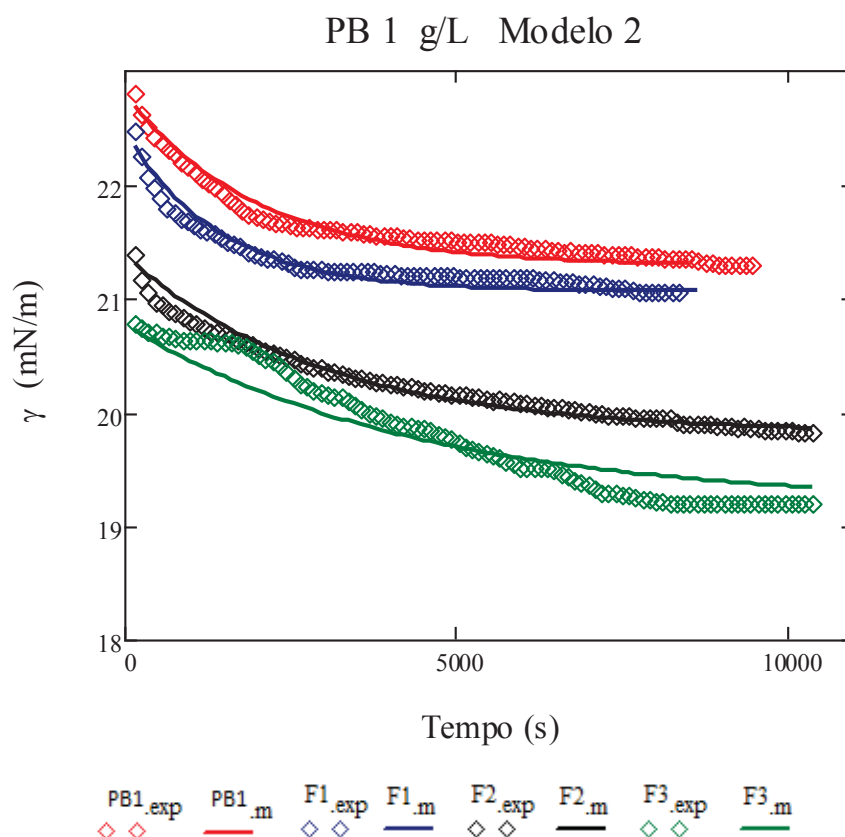


FIGURA 24. MEDIDAS DE DFT PARA ASFALTENO BRASILEIRO E SUAS SUBFRAÇÕES EM XILENO/SOLUÇÃO SALINA EM TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM O MODELO MONO-EXPONENCIAL, EQUAÇÃO 2.12.

Na Figura 24 com base no ajuste das curvas, foram encontrados desvios em tempos muito curtos e tempos longos, especialmente para a F₃ nas concentrações de 0,30 e 1,00 g/L, esses desvios podem ser atribuídos ao fato de que o processo de relaxamento não é puramente mono-exponencial. O parâmetro τ , que indica o tempo de relaxamento das moléculas de asfaltenos na interface foi determinado a partir do ajuste da Equação 2.12. Como já foi mencionado τ pode ser explicado como um processo de relaxamento na interface, consequência da difusão lenta/rápida, a existência de barreiras de adsorção, a reorganização dos asfaltenos e a auto-associação na interface.

Para τ , foram usados valores iniciais como estimativa com base nos valores dos parâmetros reportados por Jerebi *et al.* (2002) para frações inteiras de asfaltenos *provenientes de petróleos de diferente origem*. A função objetivo (Erro) (Equação 3.1) foi minimizada usando o algoritmo de gradientes reduzidos generalizados, *GRG Nonlinear* (LASDON *et al.*, 1978), disponível na ferramenta

solver do software MICROSOFT EXCEL®. A Tabela 14 reporta o tempo de relaxamento para cada uma das subfrações de asfaltenos do petróleo brasileiro.

TABELA 14. PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO MONO-EXPONENCIAL.

MODELO 2				
Concentração	Asfaltenos	γ_{eq} (mN/m)	τ (s)	Erro
0,30 g/L	PB ₁	21,54	1410,3	3,85E-04
	F ₁	20,08	2295,5	1,18E-03
	F ₂	19,76	2908,7	6,96E-04
	F ₃	18,54	3948,3	6,08E-03
0,65 g/L	PB ₁	19,77	3201,3	3,78E-03
	F ₁	19,61	3039,3	1,14E-03
	F ₂	18,38	1266,2	1,77E-03
	F ₃	14,98	2604,3	6,46E-03
1,00 g/L	PB ₁	19,66	1958,8	1,05E-03
	F ₁	18,73	1400,3	9,47E-04
	F ₂	17,71	2818,9	9,03E-04
	F ₃	17,12	4373,0	8,13E-03

FONTE: O AUTOR, 2018.

τ é uma medida do comportamento cinético dos asfaltenos na interface, e um valor menor de τ significa que a difusão e o rearranjo acontecem mais rápido, portanto a cobertura da interface. A concentração teve um papel importante no tempo de reorganização das moléculas na interface, porém de acordo com a Tabela 14 não foi encontrada uma tendência clara do comportamento do parâmetro τ para as subfrações de asfaleno brasileiro. Os valores de τ não proporcionaram informações claras da reorganização na interface. Analisando desde o ponto de vista da natureza química dos asfaltenos, os tempos de relaxamento mais altos foram para as subfrações mais polares não adsorvida F₂ e irreversivelmente adsorvida F₃ nas concentrações de 0,30 e 1,00 g/L. Assim especula-se que os heteroátomos foram os determinantes no maior tempo de relaxamento dos asfaltenos de petróleo brasileiro. Porém na concentração de 0,65 g/L para as subfrações de asfaltenos com maior grau de aromaticidade encontraram-se os maiores valores. Na figura 25 é evidenciada a nula tendência de τ em função da concentração, para tentar explicar a reorganização dos asfaltenos na interface.

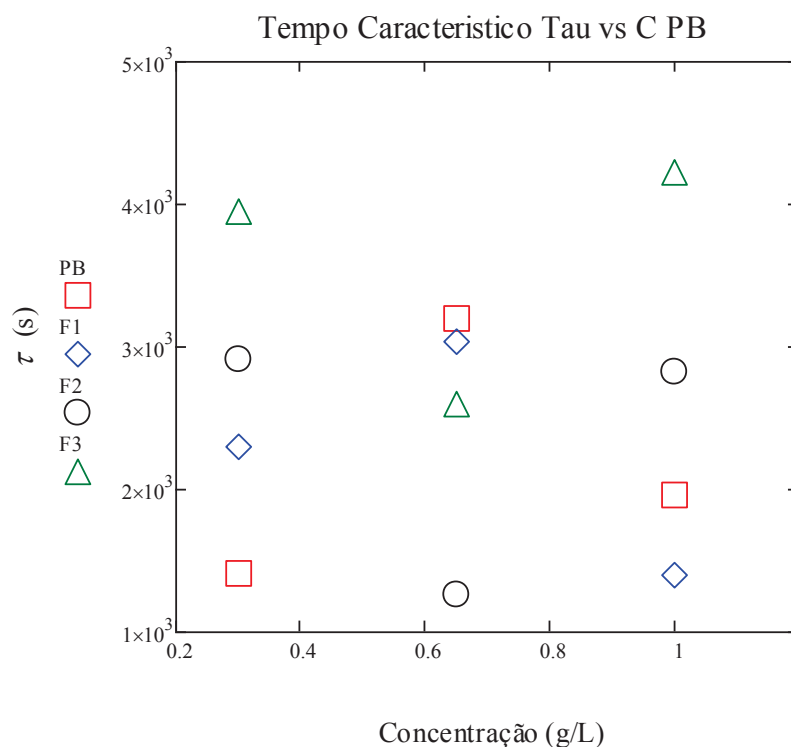


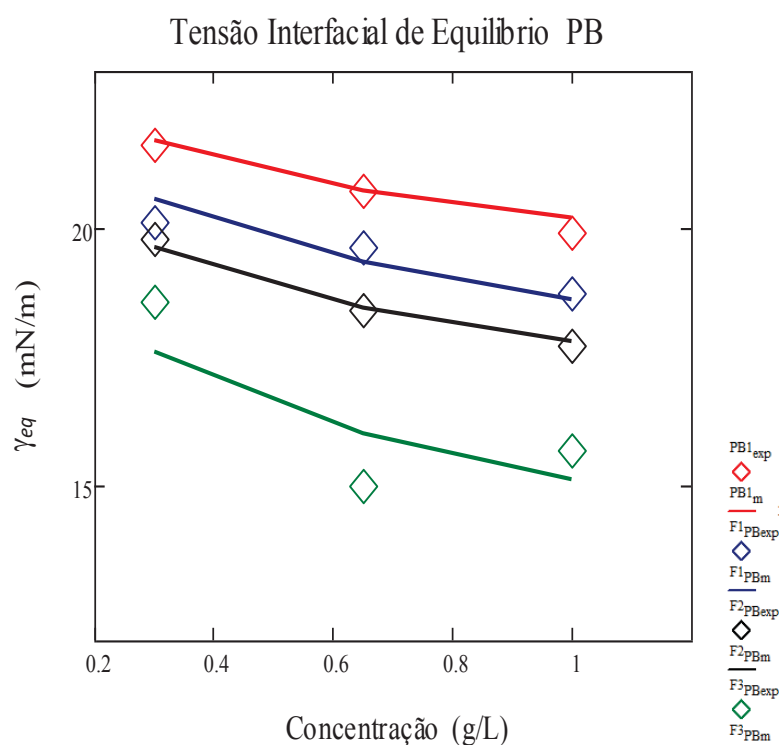
FIGURA 25. VARIAÇÃO DO TEMPO CARACTERÍSTICO τ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA ASFALTENO BRASILEIRO E SUAS SUBFRAÇÕES PARA TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.

A partir da Figura 25 pode-se questionar a validade do modelo-mono-exponencial para ser aplicado a asfaltenos de petróleo brasileiro estudados nesse trabalho. Claramente a reorganização das moléculas na interface depende de outros fatores que o modelo não proporciona. Analisando a Figura 25 as subfrações com maior grau de aromaticidade PB₁ e F₁ têm um comportamento semelhante: um aumento e um posterior decréscimo de τ à medida que a concentração aumenta, esse fato pode ser justificado da seguinte forma: a concentrações mais altas τ vai adotar um valor constante já que a cobertura da interface foi atingida, tendo uma formação de multicamadas, consequentemente é possível que depois de certo tempo seja mais fácil a reorganização das moléculas de asfaltenos, assim τ deveria diminuir até chegar a um valor constante, evidenciando um equilíbrio no sistema. Por outro lado as subfrações F₂ e F₃ apresentam um decréscimo e um aumento de τ , é muito provável que cada vez seja mais difícil acomodar uma grande quantidade de moléculas de asfalto na interface quando a concentração está aumentando, o equilíbrio do sistema ainda não foi atingido, os tempos característicos para

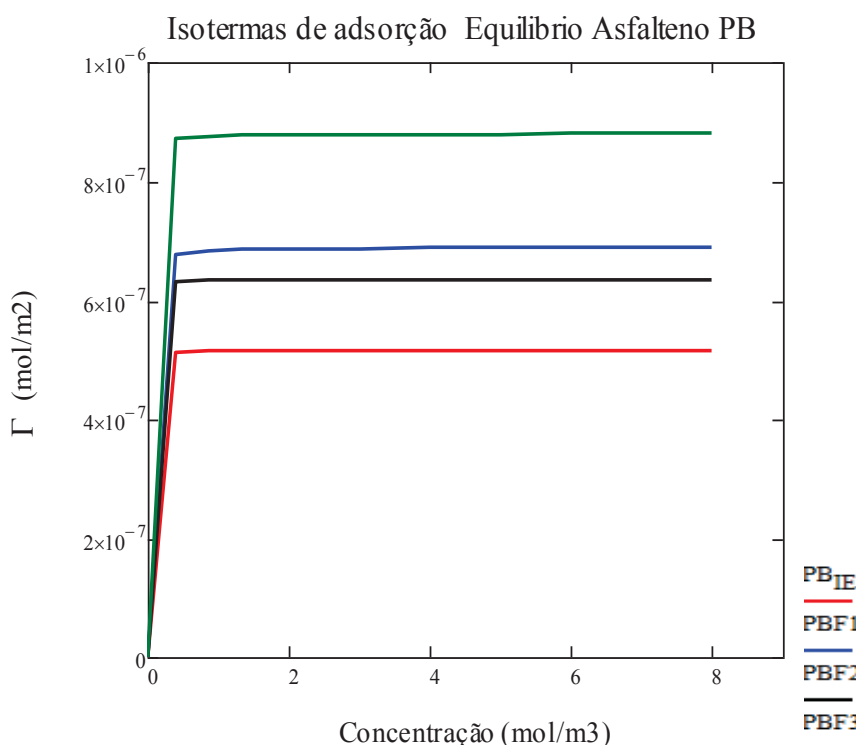
movimentar as moléculas, provavelmente agregados de maior tamanho, devem aumentar. Em resumo, o modelo mono-exponencial não conseguiu dar informações claras referentes ao mecanismo de rearranjo das moléculas de asfaltenos de petróleo brasileiro.

4.3.2 Parâmetros de adsorção PB.

Com os dados obtidos de DIFT para as subfrações de asfalto brasileiro, foi aplicado o modelo de Langmuir, Equação 2.7, e a equação de von Szyszkowski, Equação 2.8, considerando que podem ser apropriados para entender as interações das subfrações na interface. A Figura 26.a mostra a variação da tensão interfacial de equilíbrio como função da concentração de asfalto brasileiro e suas subfrações.



26.a



26.b

FIGURA 26.a TENSÃO INTERFACIAL DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.8. 26.b ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ASFALTO BRASILEIRO E SUAS TRÊS SUBFRAÇÕES CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.7.

A figura 26.a indica que para a PB₁, F₁ e F₂, γ_{eq} diminui à medida que a concentração de asfaltos aumenta. F₃ apresentou um comportamento diferente, primeiramente houve um decremento seguido de um aumento da γ_{eq} , evidenciando uma possível formação de agregados, especula-se que foi atingida uma CNAC perto de 0,70 g/L. Entretanto as curvas experimentais isotérmicas, figura 28.b, foram montadas assumindo que a adsorção dos asfaltos segue o comportamento da isoterma de Langmuir. A figura 28.a mostrou que a Equação 2.8 ajustou-se razoavelmente com os dados experimentais, assim a isoterma de Langmuir adequa-se com os resultados obtidos e, portanto, isso pode indicar que as interações entre as moléculas das subfrações de asfalto são insignificantes.

Estimação dos parâmetros K_a e Γ_m : Foram usados valores de K_a e Γ_m como estimativa inicial com base nos valores dos parâmetros reportados por Pradilla *et al.* (2015) para frações *inteiras* de asfaltos provenientes de petróleo norueguês (esse trabalho pretende reportar dados inéditos das subfrações desse petróleo). A função

objetivo (Erro) (Equação 3.2) foi minimizada usando o algoritmo *GRG Nonlinear* (LASDON *et al.*, 1978), disponível na ferramenta solver do software MICROSOFT EXCEL®.

As isotermas de adsorção como função da concentração de asfaltenos foram calculadas com a equação 2.7 utilizando os parâmetros de Langmuir ajustados, (Figura 26.b). A área interfacial e o raio das moléculas das subfrações de asfaltenos foram estimados com as Equações 3.3 e 3.4 respectivamente. A Tabela 15 resume os parâmetros de adsorção e o tamanho das subfrações dos asfaltenos de petróleo brasileiro dissolvidos em xileno.

TABELA 15. CONSTANTES DE ADSORÇÃO DE EQUILÍBRIO E TAMANHOS DOS ASFALTENOS

MODELO LANGMUIR					
Asfaltenos	K_a (m ³ /mol)	Γ_m (mol/m ²)	Área (Å ²)	Raio (Å)	Erro
PB ₁	248,48	5,17E-07	321,30	3,90	2,53E-04
F ₁	153,25	6,35E-07	261,59	3,52	8,43E-04
F ₂	415,86	6,89E-07	241,09	3,38	9,93E-05
F ₃	258,49	8,80E-07	188,76	2,99	7,56E-03

FONTE: O AUTOR, 2018.

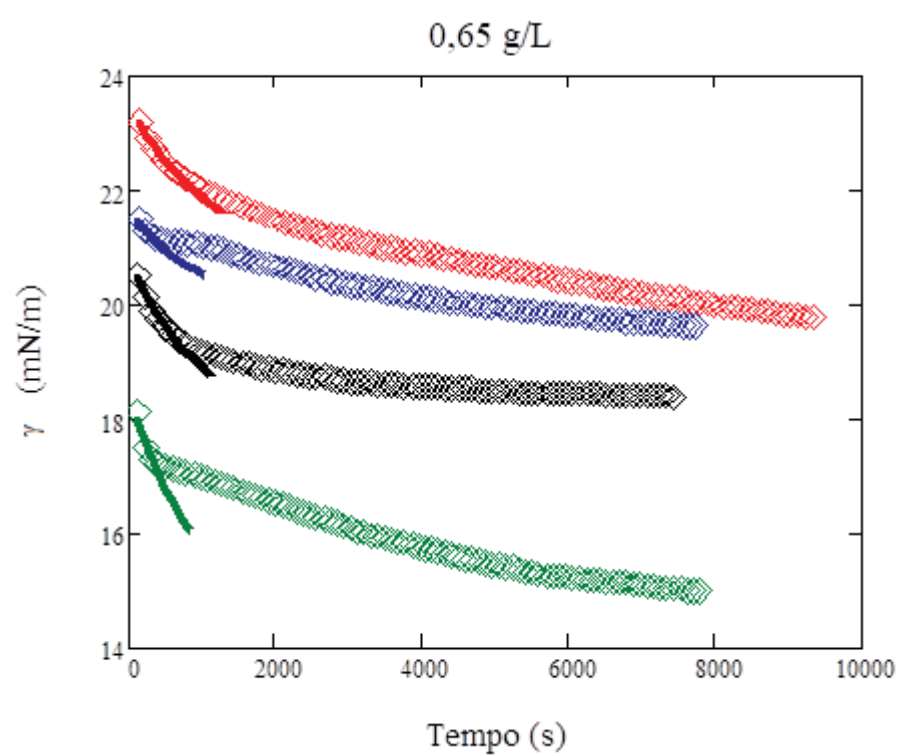
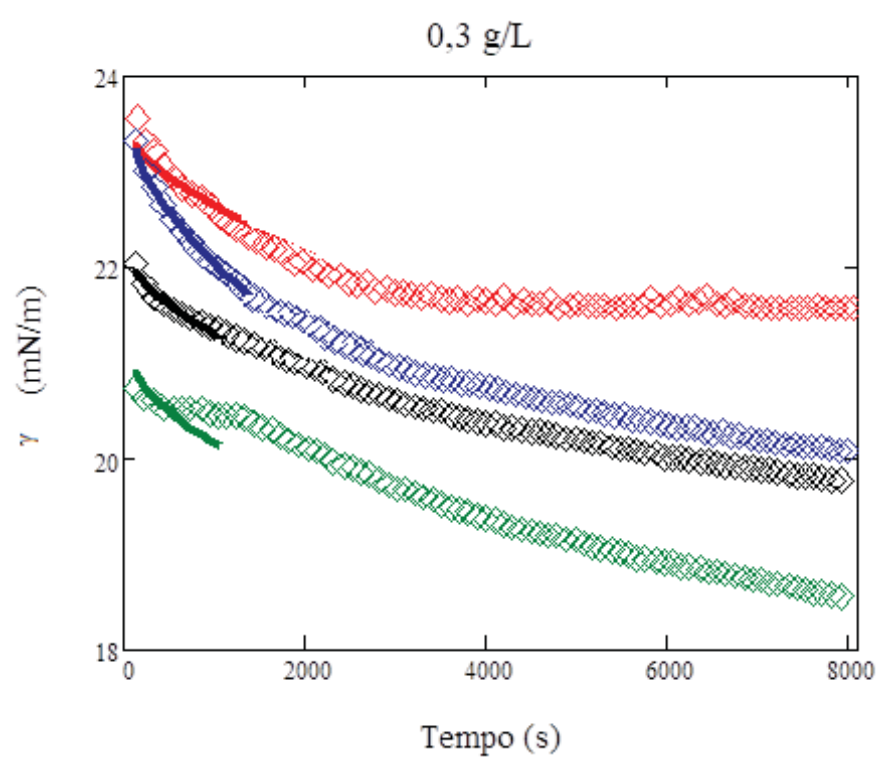
Com base na Tabela 15, para Γ_m obtiveram-se resultados razoáveis em termos de ordem de grandeza, comparados com os valores determinados por Pradilla *et al.* (2015) para soluções de asfalto bruto em xileno (na ordem 1×10^{-7} mol/m²). Analisando os parâmetros Γ_m e K_a a subfração irreversivelmente adsorvida F₃ e a subfração Adsorvida F₂ adsorveram-se mais na interface devido a sua polaridade, como já foi mencionado F₂ e F₃ são as subfrações mais polares e com mais atividade interfacial, portanto devem existir pequenas forças de atração o suficientemente fortes para gerar agregados de asfaltenos, os heteroátomos ao ter uma afinidade pela fase água, solução salina, contribuem muito nas interações na interface. Por outro lado a fração inteira PB₁ e a subfração não-adsorvida F₁ ao serem frações com mais caráter aromático, a afinidade na fase água é menor, isso é evidenciado nos valores do parâmetro Γ_m , embora a diferença não seja muita, comparada com as subfrações mais polares. Entretanto, PB₁ e F₁ apresentaram uma menor afinidade à superfície, isso de acordo com os valores do parâmetro K_a ,

as forças de atração na interface são menores devido a seu maior grau de aromaticidade.

Os valores da área ocupada pelas moléculas das subfrações de asfalto brasileiro, estão na faixa de 320 a 180 Å². Com base na tabela 15 pode ser evidenciado que no asfalto bruto PB₁ e na subfração Não-adsorvida F₁, ocorreu formação de mais agregados do que nas subfrações mais polares F₂ e F₃. Provavelmente os grupos polares estão mais solvatados enquanto os grupos apolares precisam associar-se para exporem a menor área ao solvente. Isto ocorre mesmo em pequenas concentrações. A figura 26.b mostra as isotermas de equilíbrio para as subfrações de asfaltos de petróleo brasileiro. Pode observar-se que, as isotermas apresentaram um aumento não linear das quantidades adsorvidas para baixas concentrações, posteriormente uma inclinação da curva decrescente para atingir um máximo, isso para altas concentrações. Esse valor máximo indica a saturação da superfície através da formação de uma adsorção em monocamada. Em geral, a isoterma de Langmuir deu resultados adequados para os asfaltos de petróleo brasileiro. Resumindo: a adsorção é favorecida para as subfrações mais polares, adsorvida F₂ e irreversivelmente adsorvida F₃.

4.3.3 Cinética de Adsorção PB

São apresentados os resultados da cinética de adsorção de asfaltos de petróleo brasileiro dissolvido em xileno, assim como suas subfrações na interface óleo/água. A partir dos dados experimentais da DIFT pode ser estudada a difusão das subfrações de asfaltos na interface. O modelo de Ward-Tordai, Equação 2.10, permitiu o cálculo de coeficientes de difusão com base nos dados experimentais. Pradilla *et al.* (2015) e Benmekhbi *et al.* (2014) obtiveram resultados interessantes utilizando o modelo no estudo da cinética de adsorção de asfaltos e do surfatante Span 80. A Figura 27 compara os dados experimentais da DIFT com o resultado do método de aproximação de tempo curto, *short-time approximation*, para determinar os coeficientes de difusão das subfrações de asfaltos.



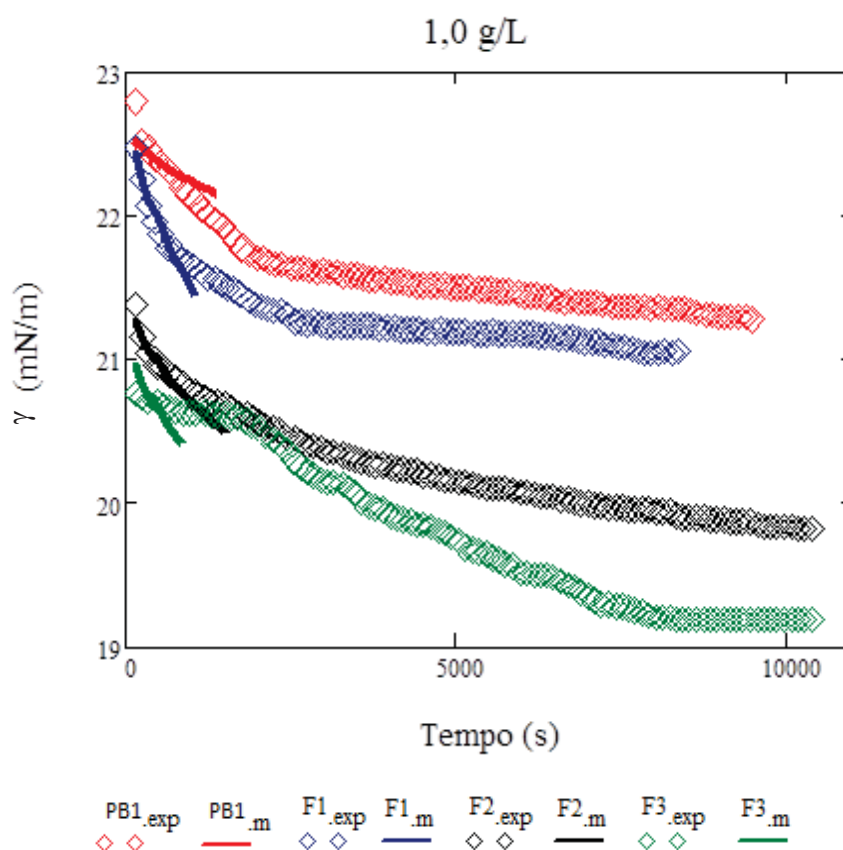


FIGURA 27. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS FORAM CALCULADAS COM A EQUAÇÃO 2.10

De acordo com a Figura 27 a Equação 2.10 é válida para tempos mais curtos, em torno dos primeiros 1000 segundos, à medida que a concentração de asfaltenos aumenta. A equação de tempos curtos, *short-time approximation*, só pode ser aplicada em concentrações de asfaltenos o suficientemente baixas, menores de 2,0 g/L, para obter resultados coerentes. Com base na figura 27 a Equação 2.10 mostrou ser válida para os tempos menores a 2000 s, especialmente para concentrações menores, já que à medida que a concentração dos asfaltenos aumenta, é formada uma possível camada na superfície, esse efeito toma maior relevância em concentrações maiores. Aplicando o critério para determinar γ_0 segundo Yarranton *et al.* (2000), depois de analisar a figura 29 γ_0 é próximo ao valor da interface de xileno/solução salina, 22 mN/m para todas as concentrações investigadas, reafirmando a confiabilidade do método.

O modelo de aproximação de tempo curto, *short-time approximation* (Equação 2,10), foi adequado aos dados experimentais de DIFT só para os

primeiros 1000 s. Os coeficientes de difusão foram calculados a partir do melhor ajuste entre as curvas experimental e teórica. Foram usados valores de D como estimativa inicial com base nos valores dos coeficientes de difusão reportados por Pradilla *et al.* (2015) para frações *inteiras* de asfaltenos provenientes de petróleo norueguês (esse trabalho pretende reportar dados inéditos das subfrações de petróleo brasileiro). A função objetivo, Erro (Equação 3.1) foi minimizada usando o algoritmo, *GRG Nonlinear* (LASDON *et al.*, 1978), disponível na ferramenta solver do software MICROSOFT EXCEL®. A soma do quadrado dos erros foi minimizada com o objetivo de calcular os coeficientes de difusão. A Tabela 16 e a Figura 28 resumem os valores dos coeficientes de difusão para asfaltenos em xileno em toda a gama de concentrações investigada.

TABELA 16. COEFICIENTES DE DIFUSÃO PARA SOLUÇÕES DE ASFALTENOS EM XILENO USANDO A EQUAÇÃO DE WARD-TORDAI

		Curta Aproximação	
Concentração	Asfaltenos	D (m/s ²)	Erro
0,30 g/L	PB ₁	9,10E-16	3,65E-04
	F ₁	2,20E-15	4,17E-05
	F ₂	1,01E-15	2,68E-05
	F ₃	2,98E-15	7,22E-04
0,65 g/L	PB ₁	7,08E-16	6,04E-05
	F ₁	4,12E-16	1,31E-04
	F ₂	1,12E-15	7,29E-05
	F ₃	1,17E-15	6,36E-03
1,00 g/L	PB ₁	1,89E-17	1,60E-05
	F ₁	1,93E-16	1,93E-05
	F ₂	6,76E-15	4,48E-05
	F ₃	7,90E-17	8,44E-05

FONTE: O AUTOR, 2018.

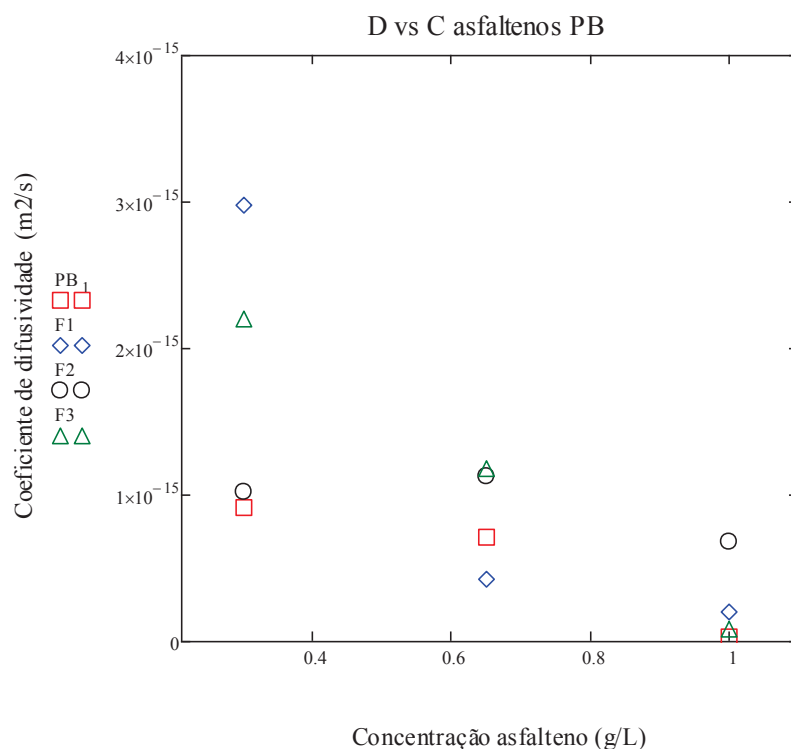


FIGURA 28. COEFICIENTES DE DIFUSÃO PARA SOLUÇÕES DE ASFALTENOS DE PETRÓLEO BRASILEIRO E SUAS SUBFRAÇÕES DISSOLVIDAS EM XILENO.

De acordo com a Tabela 16 os asfaltenos mostraram um coeficiente de difusão muito baixo, na ordem de grandeza de 10^{-17} a 10^{-15} m²/s, isso pode ser um indicativo que o mecanismo de adsorção não é controlado por difusão. Os coeficientes determinados tem a mesma ordem de grandeza que os asfaltenos de petróleo norueguês. Esses valores são razoáveis com os coeficientes determinados por Pradilla *et al.* (2015) para soluções de asfalto bruto em xileno. Para as concentrações de 0,30 e 0,65 g/L as subfrações mais polares e com maior atividade interfacial F₂ e F₃ apresentaram uma maior difusividade em comparação com as subfrações menos polares, F₁ e PB₁, as forças de atração entre as moléculas de asfaltenos favorecem a auto-agregação principalmente para a subfração adsorvida F₂ e a subfração irreversivelmente adsorvida F₃. A diminuição da DIFT ao longo do tempo pode ser explicada por uma possível barreira de adsorção, devida à auto-associação dos asfaltenos, portanto se os efeitos da difusão são quase nulos, de acordo com os coeficientes de difusão calculados, então a adsorção não é controlada por esse mecanismo, pode-se concluir que a adsorção na interface não é controlada somente por difusão. Analisando a figura 28, em geral à medida que

aumenta a concentração os coeficientes de difusão diminuem para os asfaltenos e suas subfrações de petróleo brasileiro.

5. CONCLUSÕES

A metodologia de fracionamento em coluna de leito fixo apresentou boa reprodutibilidade com um rendimento de quase 100 % para o PN e 95 % para o PB. A análise gravimétrica respaldou os resultados obtidos.

Sendo massa molar e a natureza anfifílica parâmetros que influenciam a atividade interfacial dos asfaltenos, as medidas da DIFT do petróleo norueguês evidenciaram que a subfração adsorvida F_2 e a subfração irreversivelmente adsorvida F_3 são mais polares do que a fração inteira PN_1 e a subfração Não-adsorvida F_1 . Portanto F_2 e F_3 têm uma maior atividade interfacial. Para o petróleo brasileiro PB, as PB_1 e F_1 têm maior grau de aromaticidade do que as subfrações F_2 e F_3 .

O ajuste adequado através da função de decaimento bi-exponencial foi consequência dos dois mecanismos envolvidos, a difusão e a reorganização das moléculas, assim para o petróleo norueguês PN, foram mais favorecidas as subfrações mais polares (F_2 e F_3). Entretanto, para o petróleo brasileiro PB, a difusão foi mais favorecida para as subfrações com maior grau de aromaticidade, PB_1 e F_1 e a reorganização das moléculas foi mais favorecida para as subfrações mais polares e com maior atividade interfacial, F_2 e F_3 .

Com respeito ao modelo mono-exponencial foram obtidas informações relevantes como o mal desempenho do xileno como solvente para as subfrações de asfaltenos de petróleo norueguês, já que para concentrações maiores obtiveram-se os maiores tempos de relaxamento (parâmetro τ), evidenciando uma possível formação de agregados em forma de flocos insolúveis na solução de asfaltenos em xileno. O modelo mono-exponencial não conseguiu dar informações claras referentes ao mecanismo de rearranjo das moléculas de asfaltenos de petróleo brasileiro.

Em geral, a isoterma de Langmuir deu bons resultados para ambos os petróleos, devido à natureza anfifílica das subfrações de asfaltenos, portanto a adsorção na interface foi favorecida para as subfrações mais polares.

A diminuição da DIFT ao longo do tempo pode ser explicada pela possível formação de uma barreira de adsorção, devida à auto-associação dos asfaltenos, os

efeitos da difusão são quase nulos, de acordo com os coeficientes de difusão determinados, portanto a adsorção não é controlada por esse mecanismo.

O presente estudo apresentou um perfil do comportamento interfacial das subfrações dos asfaltenos de petróleo norueguês e petróleo brasileiro, evidenciando que as subfrações mais polares F_2 e F_3 , com maiores teores de heteroátomos, possivelmente terão um papel fundamental na estabilidade das emulsões, comparado com as frações com maior grau de aromaticidade, porém para o PB as subfrações, F_1 e PB_1 tiveram um papel importante na difusão inicial na interface.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo deu um perfil do comportamento interfacial das subfrações dos asfaltenos de petróleo norueguês e brasileiro, assim a determinação das propriedades interfaciais das subfrações na interface água-óleo constitui um importante passo para a compreensão dos mecanismos de associação e precipitação de asfaltenos. Para dar continuidade à linha de pesquisa, sugerem-se alguns estudos adicionais sobre o comportamento físico-químico das subfrações, incluindo:

- Formação do filme interfacial e determinação de propriedades viscoelásticas das subfrações de asfaltenos por estudos de reologia.
- Adsorção das subfrações de asfaltenos em outras interfaces com base em estudos de tensiometria.

REFERÊNCIAS

- ACEVEDO, S.; RANAUDO, M. A.; GARCIA, C.; CASTILLO, J.; FERNANDEZ, A. Adsorption of Asphaltenes at the Toluene-Silica Interface: A Kinetic Study. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 2, p. 257 – 261, 2003.
- ACEVEDO, S.; CASTILLO, J.; CARPIO, E. H. Precipitation of Asphaltenes and Resins at the Toluene – Silica Interface: An Example of Precipitation Promoted by Local Electrical Fields Present at the Silica – Toluene Interface. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 8, p. 4905 – 4910, 2014.
- ADAMS, J. J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 5, p. 2831 – 2856, 2014.
- AKBARZADEH, K.; ALBOUDWAREJ, H.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. **Fluid Phase Equilibria**, v. 232, p. 159 – 170, 2005.
- ALBOUDWAREJ, H.; AKBARZADEH, K.; BECK, J.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. Regular Solution Model for Asphaltene Precipitation from Bitumens and Solvents. **AIChE Journal**, v. 49, n. 11, p. 2948 – 2956, 2003.
- ALBOUDWAREJ, H.; JAKHER, R. K.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. Spectrophotometric Measurement of Asphaltene Concentration. **Petroleum Science Technology**, v.22, n. 5, p. 647 – 664, 2004.
- ALSHAREEF, A. H.; SCHERER, A.; TAN, X.; AZYAT, K.; STRYKER, J. M.; TYKWINSKI, R. R.; GRAY, M. R. Formation of Archipelago Structures during Thermal Cracking Implicates a Chemical Mechanism for the Formation of Petroleum Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 2130 – 2136, 2011.
- ANDERSEN, S. I.; BIRDI, K. S. Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 142, n. 2, p. 497-502, 1991.
- ANDERSEN, S.I.; SPEIGHT, J.G. Observations on the critical micelle concentration of asphaltenes. **Fuel**, v. 72, n. 9, 1343-1344, 1993.
- ANDREATTA, G.; GONCALVES, C. C.; BUFFIN, G.; BOSTROM, N.; QUINTELLA, C. M.; ARTEAGA-LARIOS, F.; PEREZ, E.; MULLINS, O. C. Nanoaggregates and structure–function relations in asphaltenes, **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1282 –1289, 2005.
- ANISIMOV, M. A.; YUDIN, I. K.; NIKITIN, V.; NTKOLAENKO, G.; CHEMOUSTSAN, A.; TOULHOAT, H.; FROT, D.; BRIOLANT, Y. Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy, **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 9576 - 9580, 1995.

BARRÉ L.; SIMON, S.; PALERMO, T. Solution Properties of Asphaltenes. **Langmuir**, v. 24, n. 8, p. 3709 – 3717, 2008.

BAUGET, F.; LANGEVIN, D. e LENORMAND, R. Dynamic Surface Properties of Asphaltenes and Resins at the Oil-Air Interface. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 239, p. 501 - 508, 2001.

BENMEKHBI, M.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Dynamic and Rheological Properties of Span 80 at Liquid–Liquid Interfaces. **Journal of Dispersion Science and Technology**. 35:6, p. 765-776, 2014.

BOURIAT, P.; EL KERRI, N.; GRACIAA, A.; LACHAISE, J. Properties of a two-dimensional asphaltene network at the water/cyclohexane interface deduced from dynamic tensiometry, **Langmuir**. v. 20, n.18, p. 7459 – 7464, 2004.

CALLES, J. A.; DUFOUR, J.; MARUGÁN, J.; PEÑA, J. L.; GIMÉNEZ-AGUIRRE, R.; MERINO-GARCÍA, D. Properties of Asphaltenes Precipitated with Different n-Alkanes. A study to Assess the Most Representative Species for Modeling. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 763 – 769, 2008.

DUDÁSOVÁ, D.; SIMON, S.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays Part 1.Experimental adsorption with UV depletion detection. **Colloids and Surfaces**, v. 317, n. 1, p. 1 – 9, 2008.

FAN, Y.; SIMON S.; SJÖBLOM J. Chemical destabilization of crude oil emulsions: effect of nonionic surfactants as emulsion inhibitors, **Energy & Fuels**. v.23, n.9, p. 4575 –4583, 2009.

FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil-water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. **Colloids and Surfaces**, 366, p. 120-128, 2010.

FOSEN, M.; SJÖBLOM, J.; KALLEVIK, H.; JAKOBSSON, J.A New Procedure for Direct Precipitation and Fractionation of Asphaltenes from Crude Oil. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 193 – 197, 2007.

FOSEN, M.; KALLEVIK, H.; KNUDSEN, K. D.; SJÖBLOM, J. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 2, p. 1030 – 1037, 2007.

FOSEN, M.; KALLEVIK, H.; KNUDSEN, K. D.; SJÖBLOM, J. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 2. Physical and Chemical Characterization. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 8, p. 3552 – 3567, 2011.

FRANCO, C. A.; NASSAR, N. N.; RUIZ, M. A.; PEREIRA-ALMAO, P.; CORTES, F. B. Nanoparticles for Inhibition of Asphaltenes Damage: Adsorption Study and Displacement Test on Porous Media. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 2899 – 2907, 2013 a.

FRANCO, C. A.; PATIÑO, E.; BENJUMEA, P.; RUIZ, M. A.; CORTES, F. B. Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina. **Fuel**, v. 105, p. 408 – 414, 2013 b.

FREED, D.E.; LISITZA, N.V.; SEN, P.N.; SONG, Y.Q.; Molecular composition and dynamics of oils from diffusion measurements, in: MULLINS, OC.; SHEU, E.Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL A.G (Eds.), **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**, Springer, New York, 2007, p. 279, 2007.

FRIBERG, S. Micellization, in: MULLINS, OC.; SHEU, E.Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL A.G (Eds.), **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. Springer, New York, p. 203 – 289. 2007.

GAWRYS, K. L.; BLANKENSHIP, G. A.; KILPATRICK, P. K. Solvent Entrainment in and Flocculation of Asphaltenic Aggregates Probed by Small – Angle Neutron Scattering. **Langmuir**, v. 22, n. 10, p. 4487 – 4497, 2006.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport Processes and Unit Operations**, 3rd. Ed., Prentice Hall, 1993.

GUZMAN, A.; BUENO, A.; CARBOGNANI, L. Molecular Weight Determination of Asphaltenes from Colombian Crudes by Size Exclusion Chromatography (SEC) and Vapor Pressure Osmometry (VPO). **Petroleum Science and Technology**, v. 27, n.8, p. 801 – 816, 2009.

HANNISDAL, A.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 1349 – 1357, 2005.

HARAGUCHI, L. H.; RAMOS, A. C. S.; MOHAMED, R. S.; LOH, W. Flocculação de Asfaltenos em Solventes Aromáticos Através de Medidas de Viscosidade Cinemática. **Relatório de Iniciação Científica**, 1999.

HASNAOUI, N.; ACHARD, C.; ROGALSKI, M.; BÉHAR, E. Study of Asphaltene Solutions by Electrical Conductivity Measurements. **Revue de L'institut Français du Pétrole**, v. 53, n.1, p. 41 - 50, 1998.

HE, Y.; HOWES, T.; LITSTER, J.D., Dynamic Interfacial Tension of Aqueous Solutions of PVAAs and its Role in Liquid-Liquid Dispersion Stabilisation, **9th APCChE**, 2002

INDO, K.; RATULOWSKI, J.; DINDORUK, B.; GAO, J.; ZUO, J.; MULLINS, O.C. Asphaltene nanoaggregates measured in a live crude oil by centrifugation, **Energy & Fuels**. v. 23, n. 9, p. 4460 – 4469, 2009.

JERIBI, M.; ALMIR-ASSAD, B.; LANGEVIN, D. Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 256, p. 268 - 272, 2002.

JOOS, P.; FANG, J.P.; SERRIEN, G. Comments on Some Dynamic Surface Tension Measurements by the Dynamic Bubble Pressure Method. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 151, n.1, p. 144 - 149, 1992.

KELLAND, M. A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. 1. ed. CRC Press: s.n., v. 72, Chapter 4. **Asphaltene Control**, 2009.

KIM, S.T.; BOUDH-HIR, M-E.; MANSOORI, G.A. The role of asphaltene in wettability reversal. **Society of Petroleum Engineers**, SPE paper 20700, p. 799 - 809, 1990.

KUMAR, B. Effect of Salinity on the Interfacial Tension of Model and Crude Oil Systems. **MS thesis**. Calgary, Alberta, 2012.

LABRADOR, H.; FERNANDEZ, Y.; TOVAR, J.; MUNOZ, R.; PEREIRA, J. C. Ellipsometry Study of the Adsorption of Asphaltene Films on a Glass Surface. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1226 – 1230, 2007.

LANGEVIN, D.; ARGILLIER, J.-F. Interfacial behavior of asphaltenes. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 233, p. 83 – 93, 2016.

LASHKARBOLOOKI, M.; AYATOLLAHI, S. Effect of asphaltene and resin on interfacial tension of acidic crude oil/sulfate aqueous solution: Experimental Study. **Fluid Phase Equilibria**. v. 414, p. 149 - 155, 2016.

LASDON, L.; WARREN, A.; JAIN, A.; RATNER, M. Design and testing of a generalized reduced gradient code for nonlinear programming. **ACM Transactions on Mathematical Software**, v.4, p. 34 - 50, 1978.

LEYVA, C.; ANCHEYTA, J.; BERRUECO, C.; MILLÁN, M. Chemical Characterization of Asphaltenes from Various Crude Oils. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 734 – 738, 2013.

LOEGEL, T.N.; DANIELSON, N.D.; BORTON, D.J.; HURT, M.R.; KENTTAMAA, H.I. Separation of Asphaltenes by Reversed-Phase Liquid Chromatography with Fraction Characterization. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 5, p. 2850 – 2857, 2012.

MARIATH, R. M. Análise do processo de agregação dos asfaltenos e suas frações e aplicação de inibidores para controle de precipitação. 2017. 122f. **Tese (Doutorado em engenharia e ciência dos materiais) - PIPE**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

MARQUES, L.; MERDRIGNAC, I.; BAUDOT, A.; BARRÉ L.; GUILLAUME, D.; ESPINAT, D.; BRUNET S. Asphaltenes Size Polydispersity Reduction by Nano- and Ultrafiltration Separation Methods – Comparison with the Flocculation Method. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 139 – 149, 2008.

MOHAMED, R. S.; LOH, W.; RAMOS, A.C. Aggregation behavior of two asphaltenic: fractions in aromatic solvents. **Energy & Fuels**, v.13, n. 2, p. 323 - 327, 1999.

MONTE, M.B.M.; COELHO, R.R.; MIDDEA, A. Investigation of molecular weight and aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements. **Petroleum Science and Technology** v. 22, n. 7&8, p. 991-1001, 2004.

MIDDEA, A. Estudo da influência do meio solvente sobre o fenômeno da agregação de macromoléculas asfálticas e determinação de sua massa molar. **Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2179 – 2207, 2010.

MULLINS, O. C. The Asphaltenes. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 393 – 418, 2011.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**, 3 Ed, John Wiley & Sons, 2006.

NALWAYA, V.; TANTAYAKOM, V.; PIUMSOMBOON, P.; FOGLER, S. Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 3, p. 964 – 972, 1999.

NASCIMENTO, P. T. H. Estudo do fracionamento de asfaltenos por adsorção em partículas de sílica. 2016. 120f. **Dissertação (Mestrado em engenharia química) - PPGEQ**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

NASCIMENTO, P. T. H.; SANTOS, A. F.; YAMAMOTO, C. I.; TOSE, L. V.; BARROS, E. V.; GONÇALVES, G. R.; FREITAS, J. C. C.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W.; SCHEER, A. P. Fractionation of Asphaltene by Adsorption onto Silica and Chemical Characterization by Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy Coupled to Attenuated Total Reflectance, and Proton Nuclear Magnetic Resonance. **Energy & Fuels**, v. 30, p. 5439 - 5448, 2016.

NASSAR, N. N.; HASSAN, A.; CARBOGNANI, L.; LOPEZ-LINARES, F.; PEREIRA-ALMAO, P. Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes. **Fuel**, v. 95, p. 257 – 262, 2012.

OH, K.; RING, T.A.; DEO, M.D. Asphaltene aggregation in organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, 271, p. 212 - 219, 2004.

OH, K.; DEO, M.D. Near infrared spectroscopy to study asphaltene aggregation in solvents, in: MULLINS, OC.; SHEU, E.Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL A.G (Eds.), **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. Springer, New York, 2007.

PAUCHARD, V.; RANE, J.P.; ZARKAR, S.; COUZIS, A.; BANERJEE, S. Long-term adsorption kinetics of asphaltenes at the oil–water interface: a random sequential adsorption perspective, **Langmuir**, 2014.

PINEDA, L. A.; TREJO, F.; ANCHEYTA, J. Correlation between Properties of Asphaltenes and Precipitation Conditions. **Petroleum Science and Technology**, v. 25, Issue 1-2, 2007.

POTEAU, S.; ARGILLIER, J.F.; LANGEVIN, D.; PINCET, F.; PEREZ, E. Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltenes and other amphiphilic molecules at the oil/water interface, **Energy & Fuels**. v.19, n. 4, p. 1337–1341, 2005.

PORTE, G.; ZHOU, H.G.; LAZZERI, V. Reversible description of asphaltene colloidal association and precipitation. **Langmuir**. 19(1): p. 40 – 7, 2003.

PRADILLA, D.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Mixed interfaces of asphaltenes and model demulsifiers part 1: adsorption and desorption of single components. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 466, p. 45 - 56, 2015.

QUINTERO, C.G.; NOIK, C.; DALMAZZONE, C.; GROSSIORD, J. L. Formation kinetics and viscoelastic properties of water/crude oil interfacial films. **Oil Gas Sci. Technol.** 64, p. 607 – 616, 2009.

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Agregação em Solventes Aromáticos, Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização de Emulsões**. Tese de Doutorado, Campinas, 2001.

RAMOS, A. C. S.; HARAGUCHI, L.; NOTRISPE, F. R.; LOH, W.; MOHAMED, R. S. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, 32, p. 201 - 216, 2001.

RANE, J. P.; HARBOTTLE, D.; PAUCHARD, V.; COUZIS, A.; BANERJEE, S. Adsorption Kinetics of Asphaltenes at the Oil-Water Interface and Nanoaggregation in the Bulk. **Langmuir** v. 28, p. 9986 - 9995, 2012.

ROGEL, E.; LEON, O.; TORRES, G.; ESPIDEL, J. Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements"; **Fuel** 79, 1389-1394, 2000.

ROGEL, E.; MIAO, T.; VIEN, J.; ROYE, M. Comparing Asphaltenes: Deposit versus crude oil. **Fuel**, v. 147, p. 155 – 160, 2015.

RUIZ-MORALES, Y.; MULLINS, O. C. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Asphaltenes Analyzed by Molecular Orbital Calculations with Optical Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 256 – 265, 2007.

SCHRAMM, L. L. **Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry**. 1. Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

SCHULER, B.; MEYER, G.; PEÑA, D.; MULLINS, O.C.; Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy. **J Am Chem Soc.** 137, (31):9870–6, 2015.

SHEREMATA, J. M.; GRAY, M. R.; DETTMAN, H. D.; MCCAFFREY, W. C. Quantitative Molecular Representation and Sequential Optimization of Athabasca Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1377 – 1384, 2004.

SHEU, E. Y.; TAR, M. M.; STORM, D. A.; DECANIO, S.J. Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents. **Fuel**, v. 71, p. 299-302, 1992.

SHEU, E. Y.; DE TAR, M. M.; STORM, D. A. Interfacial properties of asphaltenes, **FUEL**, v. 71, p.1277 - 1281, 1992 b.

SHEU, E. Y; MULLINS, O. Asphaltenes, fundamentals and applications. **Plenum Press**. New York / London, 1995 b.

SHEU, E. Y.; DE TAR, M. M.; STORM, D. A. Adsorption kinetics of asphaltenes at toluene/acid solution interface, **FUEL**, v. 74, p.1475 - 1479, 1995.

SHEU, E. Y. Physics of asphaltene micelles and microemulsions – theory and experiment. **Journal of Physics and Condensed Matter**, v. 8, p. A121-A141, 1996.

SIMON, S.; JESTIN, J.; PALERMO, T.; BARRÉ L. Relation between Solution and Interfacial Properties of Asphaltene Aggregates. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 1, p. 306 – 313, 2009.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I.H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.100 – 102, p. 399 – 473, 2003.

SJÖBLOM, J.; HEMMINGSEN, H.; KALLEVIK, H. The role of asphaltenes in stabilizing water-in-crude oil emulsions, in Mullins, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G.; Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics. **Springer Publications**, 549, New York, 2007.

SJÖBLOM, J., SIMON, S.; XU, Z. Model molecules mimicking asphaltenes, **Advances in Colloid and Interface Science**, 218, 1-16, 2015.

SPEIGHT, J.G.; MOSCHOPEDIS, S.E. Asphaltene molecular weights by a cryoscopic method. **Fuel**, v. 56, p. 344-345, 1977.

SPEIGHT, J. G.; MOSCHOPEDIS, S. E. On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. **Chemistry of Asphaltenes Advances in Chemistry**, 1981.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 467 – 477, 2004.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes Part 2 The Effect of Asphaltenes and Resins Constituents on Recovery and Refining Processes. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 479 – 488, 2004.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4a ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 1, p. 178 – 193, 2003.

STRAUSZ, O. P.; PENG, P.; MURGICH, J. About the colloidal nature of asphaltenes and the MW of covalent monomeric units. **Energy & Fuels**, v.16, p. 809 - 822, 2002.

SZABÓ, G.; MASLIYAH, J. H.; ELLIOTT, J. A. W.; YARRANTON, H. W.; CZARNECKI, J. Adsorption Isotherms of Associating Asphaltenes at Oil/Water Interfaces Based on the Dependence of Interfacial Tension on Solvent Activity. **J. Colloid Interface Sci.** 283, 5 - 17, 2005.

TAYLOR, S.E. Use of surface tension measurements to evaluate aggregation of asphaltenes in organic solvents. **FUEL**, v. 71, p. 1338 - 1339, 1992.

THIYAGARAJAN, P.; HUNT, J.E.; WINANS, R.E.; ANDERSON, K.B.; MILLER, J. T. Temperature dependent structural changes of asphaltenes in 1 methylnaphthalene. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 829 - 833, 1995.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 1a ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

TREJO, F.; ANCHEYTA, J.; MORGAN, T.J.; HEROD, A.A.; KANDIYOTI, R. Characterization of Asphaltenes from Hydrotreated Products by SEC, LDMS, MALDI, NMR and XRD. **Energy & Fuel**, v.21, n. 4, p. 2121 – 2128, 2007.

VARADARAJ, R.; BRONS, C. Molecular Origins of Heavy Oil Interfacial Activity Part 1: Fundamental Interfacial Properties of Asphaltenes Derived from Heavy Crude Oils and Their Correlation to Chemical Composition. **Energy and Fuels**. v. 21, p.195 - 198, 2007.

WARD, A.F.H.; TORDAI, L. Time-dependence of Boundary Tensions of Solutions. I. The Role of Diffusion in Time-effects. **Journal of Chemical Physics**, 14, p. 453 - 461, 1946.

WEI, D.; ORLANDI, E. SIMON, S.; SJÖBLOM, J.; SUURKUUSK, M. Interactions between asphaltenes and alkybenzene-derived inhibitors investigated by isothermal titration calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, p. 1835 – 1846, 2015.

XU, W. Experimental Investigation of Dynamic Interfacial Interactions at Reservoir Conditions. **MSc thesis**. Louisiana State University, Louisiana. 2005

YARRANTON, H. W.; HUSSEIN, H.; MASLIYAH, J.H. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 228, 52 - 63, 2000.

YU, G.; KARINSHAK, K.; HARWELL, J.H.; GRADY, B.P.; WOODSIDE, A.; GHOSH, M. Interfacial behavior and water solubility of various asphaltenes at high temperature. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 441, p. 378– 388, 2014.

YUDIN, I.K.; NIKOLAENKO, G.L.; GORODETSKII, E.E.; MARKHASHOV, E.L.; AGAYAN, V.A.; ANISIMOV, M.A.; SENGERS, J.V. Crossover kinetics of asphaltenes aggregation in hydrocarbon solutions. **Physica A** 251, p. 235-244, 1998.

YUDIN, I.K.; ANISIMOV, M.A. Dynamic light scattering monitoring of asphaltene aggregation in crude oils and hydrocarbon solutions, in: MULLINS, O.C.; SHEU, E.Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL A.G (Eds.), **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. Springer, New York, 2007.

ZARKAR, S.; PAUCHARD, V.; FAROOQ, U.; COUZIS, A.; BANERJEE, S. Interfacial properties of asphaltenes at toluene-water interfaces. **Langmuir**. 31 (17), p. 4878-4886, 2015.

ZENG, H.; SONG, Y.Q.; JOHNSON, D.L.; MULLINS, O.C.; Critical nanoaggregate concentration of asphaltenes by direct current (DC) electrical conductivity. **Energy & Fuels**. v. 23. n. 3, p. 1201 – 1208, 2009.

ZORZENÃO, P. C. S. Efeito das frações de asfaltenos na estabilização de emulsões de Petróleo. 2016. 88f. **Dissertação (Mestrado em engenharia química) - PPGEQ**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

ZUIDEMA, H.; WATERS, G. Ring Method for the Determination of Interfacial Tension. **Ind. Eng. Chem. Anal.**, v.13, n. 6, p. 312–313, 1941.